

N° d'enregistrement  
au C.N.R.S.  
A.O. 1974

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M<sup>me</sup> Itka BKOUCHE-WAKSMAN

---

1<sup>re</sup> THÈSE. — ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPOSÉS DE COORDINATION DU CHLORURE COBALTEUX AVEC LE MÉTHANOL.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

ÉTUDE DES LIAISONS CHIMIQUES  
A L'AIDE DES CONSTANTES DE FORCES INTERATOMIQUES

Soutenues le 14 juin 1968 devant la Commission d'examen.

M. G. CHAMPETIER *Membre de l'Institut, Président.*

MM. H. BRUSSET  
R. COLLONGUES } *Examineurs.*

IMPRIMERIE DURAND  
28-LUISANT

—  
1969



N° d'enregistrement  
au C.N.R.S.  
A.O. 1974

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M<sup>me</sup> Itka BKOUCHE-WAKSMAN

---

1<sup>re</sup> THÈSE. — ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES COMPOSÉS DE COORDINATION DU CHLORURE COBALTEUX AVEC LE MÉTHANOL.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

ÉTUDE DES LIAISONS CHIMIQUES  
A L'AIDE DES CONSTANTES DE FORCES INTERATOMIQUES



Soutenues le 14 juin 1968 devant la Commission d'examen.

M. G. CHAMPETIER *Membre de l'Institut, Président.*

MM. H. BRUSSET  
R. COLLONGUES } *Examineurs.*

IMPRIMERIE DURAND  
28-LUISANT

—  
1969



*A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE*

*A MA MÈRE*



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41549932\\_0041](https://archive.org/details/IA41549932_0041)

**N° 692. — I. Mise en évidence des composés de coordination solides**  
 **$\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CoCl}_2, \text{CH}_3\text{OH}$ ,**

par M<sup>me</sup> Itka BKOUCHE-WAKSMAN,

(Laboratoire de recherches de chimie systématique,

École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond et Faculté des Sciences, Paris, 5<sup>e</sup>.)

(Manuscrit reçu le 22.4.68.)

Le diagramme de solubilité du chlorure cobalteux dans le méthanol déterminé entre  $-10^\circ$  et  $+70^\circ \text{C}$  a permis d'isoler deux composés d'addition en équilibre avec la solution :  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$  (entre  $-10^\circ$  et  $+49^\circ \text{C}$ ) et  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$  (entre  $49^\circ$  et  $70^\circ \text{C}$ ). Ces composés ont été identifiés par leurs spectres de poudres aux rayons X. La décomposition thermogravimétrique de ces deux solvates en présence d'un courant d'azote sec montre le passage par le composé  $\text{CoCl}_2, \text{CH}_3\text{OH}$  avant l'aboutissement au chlorure cobalteux pur. Quelques propriétés relatives aux solvates mis en évidence ont été déterminées : point de fusion non congruente de  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$ , densités de  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$  et de  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$ , action de certains solvants.

Les sels des métaux bivalents de la première série de transition, donnent des composés de solvation avec de nombreux solvants organiques. Les halogénures cobalteux donnent ainsi des solvates avec les alcools, l'acétone, le dioxane, les amines, les amides, les oximes, l'acétonitrile.

Les solvates du chlorure cobalteux avec le méthanol sont facilement décomposés par l'eau pour former des hydrates, ils s'effleurissent dans une atmosphère sèche dès la température ambiante, enfin ils sont déliquescents dans une atmosphère humide. C'est probablement à cause de ces caractères d'instabilité que leur étude physico-chimique et en particulier structurale n'avait pas été entreprise.

Dans la littérature, il est signalé qu'une molécule de chlorure cobalteux se combine successivement à six, quatre, trois et deux molécules de méthanol. SCHLEGEL (1), HANTZSCH et SCHLEGEL (2) auraient obtenu le composé  $\text{CoCl}_2, 6 \text{CH}_3\text{OH}$  à  $-20^\circ \text{C}$ . Les cristaux de couleur rouge pâle, fondraient à la température ordinaire, et à  $130^\circ$  ils perdraient tout l'alcool. ZVYAGINTZEV et MATATASHVILI (3) ont préparé le composé  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$  par cristallisation lente à basse température. Ils lui attribuent la couleur bleu-violette, la densité 1,39 et l'indice de réfrac-

tion  $n_D = 1,712$ . Ce composé aurait une structure cubique mais il n'y a pas d'étude aux rayons X faite par les auteurs. LLOYD, BROWN, GLYNWYN, BONNEL et JONES (4) ont établi la solubilité de  $\text{CoCl}_2$  dans le méthanol entre  $20$  et  $50^\circ \text{C}$ . Jusqu'à  $37,10^\circ$ , ils ont obtenu une phase solide, couleur améthiste, en équilibre avec la solution, à laquelle ils ont attribué la composition  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$ . Au-dessus de cette température de transition, entre  $37,10^\circ$  et  $50^\circ$ , la phase solide en équilibre avec la solution serait  $\text{CoCl}_2, 2\text{CH}_3\text{OH}$ . Ils ne mentionnent pas d'étude aux rayons X pour confirmer l'existence de ces deux composés. ZVYAGINTZEV et MATATASHVILI (3) auraient également préparé  $\text{CoCl}_2, 3\text{CH}_3\text{OH}$ . Ils caractérisent ce composé par sa densité (1,55), son indice de réfraction ( $n_D = 1,632$ ), et sa structure monoclinique non déterminée aux rayons X. BENRATH (5) obtient des cristaux bleus de composition  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$  en évaporant la solution alcoolique sur acide sulfurique concentré, et KISS, CSOKAN et RICHTER (6) disent avoir constaté sa formation dans les solutions de  $\text{CoCl}_2$ -méthanol.

Les domaines de température où existent les composés en équilibre avec la solution mère et les formules qui leur sont attribuées sont confus, en particulier pour ceux à

quatre, trois et deux molécules de méthanol. Cette étude a été reprise dans notre travail afin de préciser la nature des composés et effectuer des mesures physico-chimiques sur ceux dont la stabilité le permettait.

Pour mettre en évidence les composés d'addition que donne le chlorure cobalteux avec le méthanol nous avons envisagé l'établissement de la courbe de solubilité du chlorure cobalteux dans le méthanol et l'étude de la décomposition thermogravimétrique des deux solvates. La mise en évidence d'abord, l'identification ensuite, ont présenté des difficultés tout au long de leur exécution, dues à l'instabilité de ces solvates. Leur identification a été faite par les spectres de diffraction des rayons X par les poudres, l'analyse, la mesure des densités, l'établissement du point de fusion (pour l'un d'entre eux seulement).

#### 1. — Courbe de solubilité et identification des phases solides.

Les produits utilisés étaient le méthanol séché à 99,98 % sur méthylate de magnésium, et dosé par la méthode de FISCHER; le chlorure cobalteux préparé à partir de l'hexahydrate correspondant, (7, 8, 9, 10) dont le chlore et le cobalt ont été dosés par gravimétrie (11), respectivement au nitrate d'argent (erreur 1 %) et par le 1-nitroso-2-naphtol (erreur 3 %).

Nous avons été amenée à reconsidérer le spectre de diffraction des poudres aux rayons X, pour le chlorure cobalteux (tableau I). Le spectre théorique a été calculé d'après les données de FERRARI, BRAIBANTI et BIGLIARDI (12). L'intensité des raies a été déterminée selon la relation donnée par GUINIER (15), par le calcul des facteurs de structure  $F_{hkl}$  où l'agitation thermique isotrope fut introduite en tenant compte des valeurs du coefficient de Debye-Waller trouvées pour le composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$  (13, 14).

TABLEAU I

Spectre de diffraction des rayons x par  $\text{CoCl}_2$  en poudre.

| $d_{hkl}$ Å          | I/I <sub>0</sub> | $d_{hkl}$ Å       | I/I <sub>0</sub> | $h k l$                 | $d_{hkl}$ Å          | I/I <sub>0</sub> |
|----------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------|----------------------|------------------|
| Spectre expérimental |                  | Spectre théorique |                  | (Système rhomboédrique) | GRIME et SANTOS (16) |                  |
| 5,85                 | 100              | 5,80              | 77               | 0 0 3                   |                      |                  |
| 3,03                 | 16               | 3,03              | 37               | 1 0 1                   |                      |                  |
|                      |                  | 2,90              | 1                | 0 1 2                   |                      |                  |
|                      |                  |                   |                  | 0 0 6                   |                      |                  |
| 2,51                 | 22               | 2,51              | 100              | 1 0 4                   | 2,52                 | 100              |
|                      |                  | 2,31              | 12               | 0 1 5                   | 2,31                 | 20               |
|                      |                  | 1,93              | 15               | 1 0 7                   | 1,94                 | 20               |
|                      |                  |                   |                  | 0 0 9                   |                      |                  |
| 1,77                 | 37               | 1,78              | 49               | 1 1 0                   | 1,78                 | 100              |
|                      |                  |                   |                  | 0 1 8                   |                      |                  |
| 1,70                 | 13               | 1,70              | 12               | 1 1 3                   | 1,70                 | 40               |
|                      |                  | 1,53              | 3                | 0 2 1                   |                      |                  |
|                      |                  | 1,51              | 8                | 2 0 2                   |                      |                  |
|                      |                  |                   |                  | 3 0 3                   |                      |                  |
|                      |                  |                   |                  | 0 3 3                   |                      |                  |
|                      |                  |                   |                  | 1 1 6                   |                      |                  |
|                      |                  |                   |                  | 1 0 10                  |                      |                  |
| 1,44                 | 6                | 1,45              | 13               | 0 2 4                   | 1,46                 |                  |
|                      |                  |                   |                  | 0 0 12                  | 1,45                 | 60               |
|                      |                  | 1,41              | 5                | 2 0 5                   | 1,41                 | 20               |
|                      |                  |                   |                  | 0 1 11                  |                      |                  |
|                      |                  | 1,31              | 4                | 0 2 7                   | 1,31                 | 20               |
|                      |                  |                   |                  | 1 1 9                   |                      |                  |

| $d_{hkl}$ Å       | I/I <sub>0</sub> | $h k l$                 | $d_{hkl}$ Å          | I/I <sub>0</sub> |
|-------------------|------------------|-------------------------|----------------------|------------------|
| Spectre théorique |                  | (Système rhomboédrique) | GRIME et SANTOS (16) |                  |
| 1,26              | 5                | 2 0 8                   | 1,26                 | 40               |
| 1,23              | 0,5              | 1 0 13                  |                      |                  |
| 1,15              | 1                | 1 2 2                   | 1,16                 | 20               |
|                   |                  | 0 2 10                  |                      |                  |
|                   |                  | 0 1 14                  |                      |                  |
|                   |                  | 0 0 15                  |                      |                  |
| 1,12              | 15               | 2 1 4                   | 1,13                 | 80               |
|                   |                  | 1 1 12                  | 1,12                 |                  |
| 1,10              | 3                | 1 2 5                   | 1,10                 | 10               |
|                   |                  | 2 0 11                  |                      |                  |
| 1,05              | 3                | 2 1 7                   | 1,05                 | 10               |
| 1,03              | 13               | 3 0 0                   | 1,03                 | 100              |
|                   |                  | 0 3 0                   |                      |                  |
|                   |                  | 1 2 8                   |                      |                  |
|                   |                  | 1 0 16                  |                      |                  |
| 0,97              | 4                | 2 1 10                  | 1,01                 | 20               |
|                   |                  | 2 0 14                  |                      |                  |
|                   |                  | 1 1 15                  |                      |                  |
|                   |                  | 0 1 17                  |                      |                  |
|                   |                  | 0 0 18                  |                      |                  |
| 0,94              | 4                | 1 2 11                  |                      |                  |
| 0,91              | 2                | 3 0 9                   |                      |                  |
|                   |                  | 0 3 9                   |                      |                  |

La comparaison du spectre expérimental enregistré au diffractomètre à compteur, montage par transmission, avec le spectre théorique montre que toutes les raies observées appartiennent au réseau du chlorure cobalteux. Les deux premières raies absentes dans le spectre donné par GRIME et SANTOS (16) ont probablement été cachées par le halo noir qui apparaît sur les clichés lorsque la méthode d'enregistrement utilisée est la méthode photographique. Ce halo est dû au rayonnement de fluorescence du cobalt sous l'effet des radiations  $\text{NiK}\alpha$  et  $\text{CuK}\alpha$ . La méthode par transmission avec porte-échantillon tournant, pour l'enregistrement des spectres dans notre travail, ne peut être utilisée pour  $\theta$  supérieur à  $45^\circ$  environ, c'est pourquoi le spectre expérimental présenté dans le tableau I ne dépasse pas la valeur  $d_{hkl} = 1,44$  Å. Les raies  $d_{hkl}$  égales à 2,51 et 1,78 Å apparaissent comme les plus intenses dans le spectre de GRIME et SANTOS (16) et notre spectre expérimental, dans le domaine commun de ces deux spectres. Cependant l'intensité de la raie  $d_{hkl} = 1,78$  Å dans le spectre de ces auteurs est surestimée, tandis que dans notre spectre la raie  $d_{hkl} = 2,51$  Å est trop faible. Les raies  $d_{hkl} = 1,70$  et  $1,45$  Å de notre spectre sont en bon accord avec le spectre théorique, tandis qu'elles sont surestimées dans le spectre de GRIME et SANTOS. Ces différences peuvent être attribuées à l'orientation préférentielle des cristallites dans la poudre de chlorure cobalteux dont la structure en couches facilite le clivage 001 (17). Les cristallites se présentent sous forme de lamelles qui s'orientent parallèlement à l'axe du goniomètre ce qui rend prépondérante la réflexion 003 et abaisse l'intensité des autres réflexions, en particulier de 104.

#### Techniques utilisées.

Le méthanol, le chlorure cobalteux et leurs composés d'addition étant hygroscopiques, toutes leurs manipulations ont été effectuées dans une boîte à gants dont l'atmosphère était desséchée en permanence et contrôlée par des dosages réguliers de l'eau par la méthode de FISCHER. Pour une teneur en eau de 50 mg, la précision est de 2 à 3 %. La sensibilité est d'environ 0,25 mg d'eau.

La solution était préparée dans un vase cylindrique surmonté d'un réfrigérant à reflux, dans lequel plongeait un agitateur mécanique et un thermomètre. Le vase cylindrique était maintenu dans un bain thermostaté d'huile de silicones. L'ensemble de ce montage était placé dans la boîte à gants.

Les spectres de poudre aux rayons X ont été enregistrés au diffractomètre à compteur, montage par transmission, avec la radiation  $\text{CoK}\alpha$ . Le porte-échantillon utilisé protégeait l'échantillon de l'humidité.

#### *Établissement de la courbe de solubilité.*

La solubilité du chlorure cobalteux dans le méthanol anhydre a été déterminée entre  $-10^\circ$  et  $+70^\circ\text{C}$ . Chaque point de la courbe de solubilité est le résultat de plusieurs prises de solution où le chlorure a été dosé par gravimétrie. Différentes méthodes ont été employées :

La méthode d'équilibre a été employée entre  $-10$  et  $+53^\circ\text{C}$ . La solution contenant un excès de chlorure cobalteux est agitée à température constante pendant au moins 6 h. Au-dessus de  $53^\circ\text{C}$  les solutions trop visqueuses ne décantaient plus, ce qui nous a amenée à employer la méthode d'évaporation isotherme.

Dans la méthode d'évaporation isotherme, la solution initiale, ne contenant pas d'excès de solide est évaporée à température fixe.

Afin de vérifier l'allure de la courbe de solubilité quelques mesures ont été faites par analyse thermique, en construisant les courbes de refroidissement en fonction du temps, de solutions de concentrations connues.

Les résultats sont donnés dans le tableau II, illustré par la figure 1.

Les causes d'erreurs sont les suivantes :

— Dans la méthode d'équilibre, il peut s'établir un équilibre métastable entre la solution et une certaine quantité de sel incomplètement transformé en solvate. Pour pallier à cet inconvénient, le sel a toujours été dissous à une température supérieure à celle désirée [la chaleur de dissolution portant le liquide à l'ébullition est suffisante : 17,01 kcal, pour la dissolution d'une mole de  $\text{CoCl}_2$  dans 15 800 moles de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (18)] pour qu'aucune phase solide ne subsiste. Les solides en équilibre avec la solution, ont été isolés en chaque point déterminé sur la courbe de solubilité et leur identité a été contrôlée aux rayons X. Par ailleurs, l'erreur due à la mauvaise décantation des solutions a pu être évitée par des prises supplémentaires de

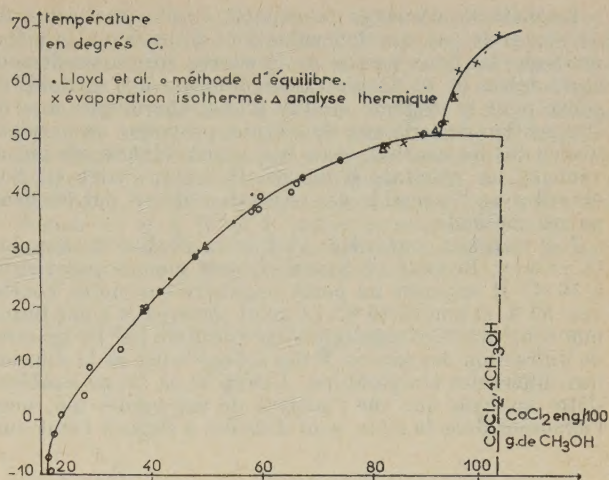


Fig. 1. — Courbe de solubilité du chlorure cobalteux dans le méthanol.

solution par filtration et vérification de la reproductibilité des résultats. Une imprécision de l'ordre de  $0,2^\circ\text{C}$  sur la température est due à l'inhomogénéité de la solution, la température à la surface n'étant pas la même qu'au sein de la solution. Les erreurs de dosage du chlore sont de l'ordre de 1 %.

— Dans la méthode d'évaporation isotherme, l'erreur sur la température est la plus importante, de l'ordre de  $0,5^\circ\text{C}$ . Dans le domaine de température où cette méthode a été employée ( $t > 50^\circ\text{C}$ ), bien que la solution soit agitée, la phase solide apparaît sous forme de cristaux agglomérés à la surface de la solution. La température de la solution en contact avec cette couche de cristaux est inférieure à celle qui règne au sein de la solution. Par suite de l'évaporation importante de méthanol, la solution est plus riche en chlorure cobalteux au voisinage de sa surface. La méthode d'évaporation isotherme, qui théoriquement est la plus précise des deux méthodes décrites ci-dessus, se révèle surtout applicable à un système où la solubilité varie peu avec la température d'une part, et à un solvant peu volatil d'autre part. Plusieurs dosages effectués à la même température ont montré des écarts de 2 % sur la mesure de la solubilité, dans la partie de la courbe déterminée par cette méthode.

TABLEAU II

Résultats des solubilités.

| Solubilité par la méthode d'équilibre |                                                   |                                      |                                                   | Solubilité par la méthode d'évaporation isotherme |                                                   | Solubilité par analyse thermique     |                                                   |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------|
| $t^\circ\text{C}$<br>$\pm 0,2^\circ$  | $\text{CoCl}_2$ en g<br>pour 100 g<br>de méthanol | $t^\circ\text{C}$<br>$\pm 0,2^\circ$ | $\text{CoCl}_2$ en g<br>pour 100 g<br>de méthanol | $t^\circ\text{C}$<br>$\pm 0,2^\circ$              | $\text{CoCl}_2$ en g<br>pour 100 g<br>de méthanol | $t^\circ\text{C}$<br>$\pm 0,2^\circ$ | $\text{CoCl}_2$ en g<br>pour 100 g<br>de méthanol |
| — 9,0                                 | 22,3                                              | 29,0                                 | 48,1                                              | 48,8                                              | 83,1                                              | 19,5                                 | 38,5                                              |
| — 6,7                                 | 22,0                                              | 36,9                                 | 58,4                                              | 49,0                                              | 86,0                                              | 30,5                                 | 49,9                                              |
| — 2,5                                 | 22,9                                              | 37,4                                 | 59,5                                              | 50,8                                              | 89,0                                              | 48,1                                 | 82,3                                              |
| 0,8                                   | 24,1                                              | 39,7                                 | 60,1                                              | 53,0                                              | 93,7                                              | 51,3                                 | 91,6                                              |
| 4,2                                   | 28,2                                              | 40,5                                 | 66,5                                              | 57,0                                              | 92,5                                              |                                      |                                                   |
| 9,4                                   | 29,0                                              | 42,1                                 | 66,5                                              | 58,0                                              | 95,0                                              |                                      |                                                   |
| 12,4                                  | 34,8                                              | 43,1                                 | 67,5                                              | 62,3                                              | 95,8                                              |                                      |                                                   |
| 19,9                                  | 39,3                                              | 45,9                                 | 74,2                                              | 63,5                                              | 99,1                                              |                                      |                                                   |
| 23,0                                  | 41,9                                              | 48,7                                 | 82,3                                              | 68,8                                              | 103,2                                             |                                      |                                                   |
|                                       |                                                   | 50,8                                 | 89,3                                              |                                                   |                                                   |                                      |                                                   |
|                                       |                                                   | 52,7                                 | 92,8                                              |                                                   |                                                   |                                      |                                                   |

La méthode d'analyse thermique, employée à seule fin de recouvrir par des déterminations faites avec la même méthode, les deux parties de la courbe situées au-dessous et au-dessus de 50 °C, n'est cependant pas une méthode de choix pour le système étudié. L'effet thermique, lors de l'apparition des cristaux de solvate, provoque un accident visible sur les courbes, mais trop court. Malgré cet inconvénient, les résultats d'analyse thermique sont en bon accord avec l'ensemble des résultats obtenus par les deux autres méthodes.

Nos résultats concordent avec ceux de LLOYD, BROWN, GLYNWYN, BONNEL et JONES (4) sauf pour le point situé à 50 °C. Il apparaît un point anguleux sur notre courbe vers 50 °C et non 37,10 °C. Ce point correspond à une fusion non congruente comme cela a été confirmé par les spectres de diffraction des rayons X des solides isolés de la solution aux différentes températures. LLOYD *et al.* (4) ne semblent s'être appuyés que sur l'analyse de ces solides qui, nous l'exposons dans la suite, sont difficiles à isoler à l'état pur.

*Identification des phases solides en équilibre avec la solution saturée.*

Afin de vérifier l'existence du point de transition qui apparaît vers 50 °C sur la figure 1, les solides en équilibre avec la solution saturée ont été isolés; de plus des cristallisations lentes ont été effectuées dans tout le domaine de température entre 10° et + 70 °C. Les solides ont été analysés et leur spectre de poudre aux rayons X a été enregistré. Le changement de phase a été confirmé pour la température de transition égale à 49 °C  $\pm$  1 °C.

*Analyse des cristaux :* Les dosages du chlore et du cobalt ont été effectués par les méthodes déjà indiquées ci-dessus. L'isolement des phases solides est délicat car les composés obtenus sont d'une part efflorescents et d'autre part retiennent la solution mère. On ne peut pas sécher ces composés par des lavages aux solvants tels que l'éthanol et l'éther car dans le premier ils sont solubles et dans le second ils perdent une partie de leurs molécules de méthanol. De ce fait, leur analyse chimique est peu précise.

De gros cristaux du composé en équilibre avec la solution mère entre - 10° et 49 °C (6 à 7 millimètres de longueur, sur un demi-centimètre carré de section), ont pu être séparés de la solution mère dans les meilleures conditions par filtration de la solution sous pression d'azote, et tirage à la trompe à eau pendant 2 h. Les analyses ont montré des écarts de 2 % par rapport à la composition  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ . Les fluctuations de la composition des cristaux étudiés ont constitué l'une des difficultés de ce travail; nous avons confirmé cette formule en comparant la valeur de la densité mesurée avec celle de la densité théorique calculée en tenant compte des paramètres de la maille cristalline, déterminés par diffraction des rayons X par un monocristal. Les paramètres de la maille monoclinique, déduits de diagrammes de cristal tournant et de Weissenberg enregistrés par rotation du cristal autour de sa direction d'allongement ( $\vec{b}$ ), sont les suivants:

$$|\vec{a}| = 7,91 \pm 0,03 \text{ Å}; |\vec{b}| = 7,06 \pm 0,02 \text{ Å}; \\ |\vec{c}| = 10,07 \pm 0,05 \text{ Å}; \beta = 101,3^\circ \pm 0,6^\circ; \\ V = 554 \pm 6 \text{ Å}^3.$$

La seule loi d'extinction systématique que nous avons été en mesure d'observer concerne les réflexions  $h0l$  absentes pour  $l$  impair. Pour les groupes spatiaux possibles ( $P_c$ ,  $P_2/c$ ,  $P_{21}/c$ ), le nombre de molécules par maille  $Z$  peut être 2 ou 4. Si on écrit la formule du composé  $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $n$  ne peut prendre que les valeurs compatibles avec des molécules de méthanol placées en position générale. En effet, la structure du méthanol (19) n'admet pas les éléments de symétrie vrais présents pour les trois groupes spatiaux considérés, c'est-à-dire un centre de symétrie ou un axe d'ordre deux vrai. Les valeurs correspondantes de la densité théorique sont groupées dans le tableau III.

La comparaison avec la densité expérimentale déterminée par la méthode des pastilles, égale à  $1,55 \pm 0,015$ , montre un bon accord pour  $Z = 2$ ,  $n = 4$  et  $d_{th} = 1,55 \pm 0,02$ . La formule du composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$  est donc confirmée.

TABLEAU III

| Groupe spatial | Z | n    | $d_{th}$ |
|----------------|---|------|----------|
| $P_c$          | 2 | 1    | 0,973    |
|                |   | 2    | 1,17     |
|                |   | 3    | 1,36     |
|                |   | 4    | 1,55     |
|                |   | 5    | 1,74     |
|                |   | 6    | 1,935    |
| $P_{2/c}$      | 2 | 2    | 1,17     |
| 4              |   | 1,55 |          |
| $P_{21/c}$     |   | 6    | 1,935    |
| $P_{2/c}$      | 4 | 1    | 1,95     |
|                |   | 2    | 2,33     |
|                |   | 3    | 2,72     |
|                |   | 4    | 3,09     |
|                |   | 5    | 3,48     |
|                |   | 6    | 3,88     |

TABLEAU IV

*Spectre de poudre du composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ .*

| $hkl$         | $I/I_0$ | $d_{hkl} \pm \Delta d\text{Å}$<br>expérimental | $d_{hkl}\text{Å}$<br>théorique |
|---------------|---------|------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1 0 0         | 90      | $7,76 \pm 0,09$                                | 7,76                           |
| 0 1 1         | 100     | $5,77 \pm 0,05$                                | 5,76                           |
| 0 0 2         | 25      | $4,93 \pm 0,03$                                | 4,94                           |
| 1 1 $\bar{1}$ |         |                                                | 4,90                           |
| 1 0 $\bar{2}$ | 20      | $4,60 \pm 0,03$                                | 4,59                           |
| 1 1 1         | 40      | $4,39 \pm 0,02$                                | 4,39                           |
| 1 1 $\bar{2}$ | 10      | $3,85 \pm 0,02$                                | 3,86                           |
| 2 0 0         |         |                                                | 3,88                           |
| 1 0 2         |         |                                                | 3,84                           |
| 0 2 0         | 20      | $3,55 \pm 0,02$                                | 3,53                           |
| 0 2 1         | 20      | $3,37 \pm 0,02$                                | 3,34                           |
| 2 1 $\bar{1}$ |         |                                                | 3,40                           |
| 2 1 0         |         |                                                | 3,40                           |
| 2 0 2         |         |                                                | 3,39                           |
| 1 1 2         |         |                                                | 3,38                           |
| 1 2 0         | 10      | $3,22 \pm 0,02$                                | 3,23                           |
| 1 2 $\bar{1}$ | 20      | $3,14 \pm 0,01$                                | 3,14                           |
| 2 1 1         | 20      | $3,04 \pm 0,01$                                | 3,06                           |
| 2 1 $\bar{2}$ |         |                                                | 3,06                           |
| 1 1 $\bar{3}$ | 20      | $2,98 \pm 0,01$                                | 2,97                           |
| 1 2 1         | 20      |                                                | 3,00                           |
| 0 1 3         |         |                                                | 2,99                           |
| 3 0 0         | 20      | $2,59 \pm 0,01$                                | 2,585                          |
| 2 1 2         |         |                                                | 2,60                           |
| 1 1 3         |         |                                                | 2,63                           |
| 2 1 3         |         |                                                | 2,60                           |
| 3 0 $\bar{2}$ | 10      | $2,49 \pm 0,01$                                | 2,500                          |
| 1 0 $\bar{4}$ |         |                                                | 2,498                          |
| 0 3 1         | 10      | $2,297 \pm 0,005$                              | 2,301                          |
| 2 0 $\bar{4}$ |         |                                                | 2,296                          |
| 2 1 $\bar{4}$ | 10      | $2,178 \pm 0,005$                              | 2,184                          |
| 1 3 1         |         |                                                | 2,179                          |
| 3 1 2         | 5       | $2,033 \pm 0,006$                              | 2,036                          |
| 0 2 4         |         |                                                | 2,026                          |
| 2 2 3         | 10      | $1,926 \pm 0,005$                              | 1,928                          |
| 2 2 $\bar{4}$ |         |                                                | 1,928                          |
| 0 3 3         |         |                                                | 1,921                          |

L'analyse du solide en équilibre avec la solution mère entre 49 et 70 °C présente des inconvénients plus grands car la solution saturée, très visqueuse à ces températures filtre mal; une solution non saturée portée à ces températures s'évapore en un ou deux jours sans donner autre chose qu'un amas de petits cristaux. Toutefois la composition  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$  a été déterminée par analyse thermogravimétrique exposée plus bas.

L'aspect des deux composés est différent: le premier se présente en prismes allongés bien formés rouge-grenat, le second est formé de lamelles fines et brillantes, difficiles à séparer, dont la couleur est d'un rose plus clair.

### Spectres de poudre aux rayons X.

Le spectre moyen donné dans le tableau IV pour le composé  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$  est le résultat de treize cristallisations à températures différentes. Ce tableau donne également les distances interréticulaires théoriques du composé, calculées à partir des paramètres de la maille, déterminées comme nous l'avons dit à partir de la diffraction des rayons X par un monocristal.

Le spectre moyen donné dans le tableau V pour le composé  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$  est le résultat de 7 cristallisations.

TABLEAU V

Spectre de poudre du composé  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$ .

| $I/I_0$ | $d_{hkl} \pm \Delta dA$ |
|---------|-------------------------|
| 100     | $7,69 \pm 0,08$         |
| 75      | $5,58 \pm 0,05$         |
| 50      | $4,66 \pm 0,02$         |
| 40      | $4,39 \pm 0,03$         |
| 20      | $3,55 \pm 0,02$         |
| 30      | $3,26 \pm 0,02$         |
| 35      | $3,06 \pm 0,01$         |
| 35      | $2,876 \pm 0,005$       |
| 10      | $2,80 \pm 0,01$         |
| 15      | $2,68 \pm 0,02$         |
| 35      | $2,62 \pm 0,01$         |
| 35      | $2,54 \pm 0,01$         |
| 20      | $2,389 \pm 0,005$       |
| 25      | $2,33 \pm 0,01$         |
| 25      | $2,21 \pm 0,02$         |
| 15      | $1,809 \pm 0,005$       |

### II. — Thermolyse des composés $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$ .

La forte tendance des composés isolés à perdre le méthanol par évaporation a suggéré que l'étude de leur décomposition thermogravimétrique pouvait contribuer à mettre en évidence les composés intermédiaires.

On a utilisé la thermobalance Adamel TH 59 modèle IC pour la décomposition de  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$  et le modèle 59 type 2 pour la décomposition de  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$ . L'échantillon pulvérisé consistait en une masse d'environ 140 mg du composé  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$  ou d'une masse d'environ 300 mg du composé  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$ . On a réglé le débit d'azote à 1,5 l/h, pour ne pas provoquer l'évaporation trop rapide du méthanol. L'expérience a donc eu lieu pratiquement à la pression atmosphérique. Une première série d'expériences a été réalisée avec des montées linéaires de température de 20° à 15 °C/h. La deuxième série d'expériences a consisté à suivre à température constante à l'aide de la thermobalance, la décomposition de  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$

et de  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$  sous un débit d'azote de l'ordre de 3 l/h. Le choix des conditions d'expériences a été limité par la tendance des composés à perdre le méthanol. Si on travaille sous vide ou si on augmente le débit d'azote, les points d'inflexion A et B de la figure 2 n'apparaissent pas; par ailleurs, on ne peut pas diminuer la vitesse de chauffage. En enregistrant en régime isotherme les courbes de perte de masse par le composé  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$ , on obtient à 23 °C le palier correspondant au point d'inflexion A, et à 70 °C le palier correspondant à B. Si le composé initial est  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$ , on obtient le palier correspondant à B en opérant à 50 °C.

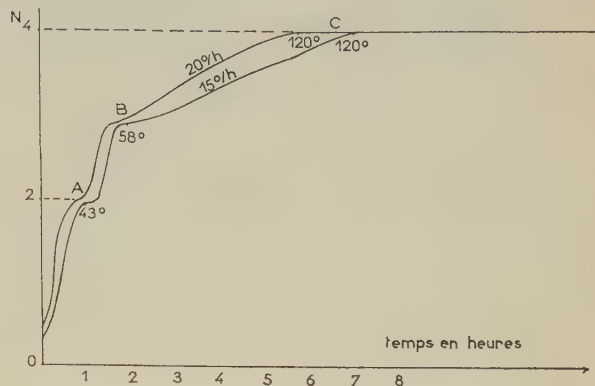


Fig. 2. — N = nombre de molécules de méthanol perdues par le composé initial.

Courbes de perte de masse par  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$  en fonction de la température.

La composition correspondant aux paliers a été déterminée d'après l'analyse chimique et radiocristallographique du produit contenu dans la nacelle lorsqu'un palier a été atteint. Les masses de produit utilisé étant faibles, plusieurs expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions et les produits isolés ont donné lieu, soit à l'enregistrement du spectre aux rayons X, soit à l'analyse. L'analyse a été effectuée par évaporation du méthanol dans une étuve à 150 °C, et contrôlé aux rayons X de l'identité de la poudre finale avec du chlorure cobalteux pur. On obtient une précision de 2 %. Cette méthode de dosage à l'avantage sur la méthode de dosage du cobalt par le 1-nitroso 2-naphthol, d'être très simple; il faut également souligner que le dosage du chlore par gravimétrie est peu précis à cause de la masse trop faible des échantillons.

### Présentation et discussion des résultats.

Les spectres de rayons X du produit contenu dans la nacelle au palier C de la figure 2 montrent qu'il correspond à la perte totale de méthanol et qu'on est en présence de  $\text{CoCl}_2$  pur. On remarque que le palier C apparaît lorsque la température est égale à environ 120 °C. Le spectre de rayons X du produit correspondant au palier A est identique au spectre du solide isolé de la solution saturée au-dessus de 49 °C et ne contient pas apparemment les raies intenses du composé initial. Les analyses chimiques donnent la formule moyenne  $\text{CoCl}_2, 2,10 \text{CH}_3\text{OH}$ , les valeurs extrêmes pour le nombre de molécules de  $\text{CH}_3\text{OH}$  étant 2,20 et 2,02 (tableau VI). L'écart par excès par rapport à la formule  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$  peut s'expliquer par la présence d'un résidu du composé initial  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$ , bien qu'on ne puisse pas le repérer sur les diagrammes de rayons X qui sont extrêmement complexes. La facilité de départ du méthanol dépend en effet de la granulométrie de l'échantillon introduit dans la thermobalance, qui varie d'une expérience à l'autre.

TABLEAU VI

Composition des paliers A et B.

| Palier A           |                                                  | Palier B           |                                                  |
|--------------------|--------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------------|
| Température        | Formule du produit<br>solé au palier             | Température        | Formule du produit<br>solé au palier             |
| Isotherme 100° I   | $\text{CoCl}_2 \cdot 2,10 \text{ CH}_3\text{OH}$ | Isotherme 100° I   | $\text{CoCl}_2 \cdot 1,09 \text{ CH}_3\text{OH}$ |
| Isotherme 100° II  | $\text{CoCl}_2 \cdot 2,12 \text{ CH}_3\text{OH}$ | Isotherme 100° II  | $\text{CoCl}_2 \cdot 1,12 \text{ CH}_3\text{OH}$ |
| Isotherme 100° III | $\text{CoCl}_2 \cdot 2,11 \text{ CH}_3\text{OH}$ | Isotherme 100° III | $\text{CoCl}_2 \cdot 1,11 \text{ CH}_3\text{OH}$ |
| Isotherme 100° IV  | $\text{CoCl}_2 \cdot 2,14 \text{ CH}_3\text{OH}$ | Isotherme 100° IV  | $\text{CoCl}_2 \cdot 1,06 \text{ CH}_3\text{OH}$ |
|                    |                                                  | Isotherme 100° V   | $\text{CoCl}_2 \cdot 1,08 \text{ CH}_3\text{OH}$ |

Les spectres de rayons X du produit contenu dans la nacelle au palier B montrent l'apparition de raies nouvelles (tableau VII) en même temps que la disparition des raies caractéristiques des composés  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$  suivant que l'un d'entre eux constitue le produit initial. Les analyses chimiques de la nouvelle phase solide aboutissent à la formule moyenne  $\text{CoCl}_2 \cdot 1,09 \text{ CH}_3\text{OH}$ , les valeurs extrêmes pour le nombre de molécules  $\text{CH}_3\text{OH}$  étant 1,12 et 1,06 (tableau VI). De la même façon que nous l'avons fait plus haut, on peut justifier les écarts par excès à la formule idéale  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

TABLEAU VII

Spectre de poudre du composé  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

| $\lambda$ Å | $d_{\text{calc}} \pm \Delta d$ |
|-------------|--------------------------------|
| 10          | $8,43 \pm 0,09$                |
| 100         | $7,24 \pm 0,06$                |
| 20          | $5,52 \pm 0,02$                |
| 20          | $3,50 \pm 0,01$                |
| 10          | $2,94 \pm 0,01$                |
| 15          | $2,845 \pm 0,015$              |
| 10          | $2,672 \pm 0,005$              |
| 5           | $1,96 \pm 0,01$                |
| 10          | $1,792 \pm 0,005$              |
| 5           | $1,73 \pm 0,01$                |

Les courbes enregistrées à la thermobalance, les analyses chimiques des produits isolés aux différents paliers, ainsi que leurs diagrammes de diffraction aux rayons X semblent montrer donc l'existence des composés  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ .

#### — Quelques propriétés des composés étudiés.

##### Températures de fusion non congruente du composé $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{OH}$ .

La courbe de solubilité, les spectres de rayons X, l'aspect et l'analyse des cristaux montrent que le solvate  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{OH}$  se transforme en une phase liquide et en phase solide  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$ . Il était donc nécessaire de préciser la température de cette transition. Les courbes de réchauffement du solvate  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{OH}$  solide, en tube bouché ou plonge un thermomètre, conduisent à la formation d'un palier d'invariance à  $49 \pm 1^\circ \text{C}$ . Les trois phases en

présence sont la solution et ces deux solvates à quatre et deux molécules de méthanol. Cette température ne peut être donnée avec plus de précision car lorsque le mélange des solides et de la solution est agité, le palier d'invariance se déplace dans un domaine de  $1^\circ \text{C}$ . Les courbes de refroidissement de la solution, présentent un palier avec surfusion. Les essais de détermination du point de fusion du composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$  n'ont pu donner de résultat. Jusqu'à  $70^\circ \text{C}$  (température approximative d'ébullition de la solution saturée) le solide n'a pas fondu.

##### Mesure des densités.

Pour la méthode par flottation les liquides de référence choisis étaient le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone. L'opération ne doit pas excéder 2 à 3 mn, ce qui est suffisant, car au-delà de 10 mn environ et malgré la grande taille des cristaux, ceux-ci finissent par tomber au fond du récipient du fait de la dissolution de deux molécules de méthanol dans le tétrachlorure de carbone, comme nous l'exposons plus bas. La densité du composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{OH}$  est le résultat de 14 déterminations. Elle est égale à 1,58. L'erreur due à la détermination de la densité des solutions de référence est inférieure à l'erreur expérimentale dans laquelle est incluse l'erreur d'appréciation de la flottation des cristaux, difficile à évaluer. Par ailleurs la perte d'une partie du méthanol par dissolution, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, donne le composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$  plus dense, ce phénomène ne pouvant être évalué. L'erreur ne peut donc pas être chiffrée. Cette méthode n'a pas été appliquée au composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$  à cause de la difficulté d'obtention de gros cristaux. Dans la seconde méthode, le composé sec, finement broyé est aggloméré sous pression dans un moule à pastilles ( $200$  à  $300 \text{ kg cm}^2$ ), le parallélépipède rectangle obtenu est rapidement pesé et ses dimensions mesurées. L'erreur absolue sur la densité, due aux mesures des dimensions de la pastille et de sa pesée, est égale à  $0,01$ . Étant donné la présence d'autres erreurs non appréciables (forme imparfaite de la pastille, cristaux mal broyés, cristaux légèrement humides), nous avons pris comme limite de l'erreur, le plus grand écart avec la valeur moyenne obtenue sur 10 déterminations pour  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{OH}$  ( $d = 1,55 \pm 0,015$ ), et 7 déterminations pour  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$  ( $d = 1,85 \pm 0,015$ ). Du fait que le composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{OH}$  était attaqué par le tétrachlorure de carbone, on pouvait penser que le résultat par la méthode de flottation serait faux, or nous constatons que les résultats des deux méthodes sont en accord à 2 % près. Le résultat par excès pour  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{OH}$  par la méthode de flottation par rapport à ceux obtenus par la méthode des pastilles d'une part et des rayons X d'autre part ( $d = 1,55 \pm 0,02$ ) est expliqué par la dissolution d'une partie du méthanol comme nous l'avons mentionné ci-dessus.

*Action des solvants.*

Lorsqu'on agite pendant 24 h le composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$  dans le chloroforme (où il est légèrement soluble), il se transforme en  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ . Ce phénomène est mis en évidence par les spectres de rayons X du composé avant et après le mélange. La même opération avec le tétrachlorure de carbone donne un mélange des deux composés. L'agitation de  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  dans ces deux solvants montre une perte plus lente de méthanol. Ceci montre que le composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$  perd facilement deux molécules de méthanol, alors que  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  semble plus stable. La perte de méthanol par le premier composé est plus facile dans le chloroforme que dans le tétrachlorure de carbone.

**Conclusion.**

L'utilisation du chlorure cobalteux en tant que composé de départ nous a amenée à calculer son spectre de poudre théorique par diffraction aux rayons X. Nous proposons ainsi une rectification à la fiche ASTM n° 3-0872 (20) qui donne ce spectre sans mentionner les deux premières raies.

Le composé à trois molécules de méthanol de densité 1,55 auquel ZVYAGINTZEV et MATATASHVILI (3) attribuent une structure monoclinique, est en fait le composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$  que nous avons mis en évidence (densité 1,55, structure monoclinique, formule confirmée en tenant compte des paramètres de la maille cristalline) stable en présence de la solution mère entre  $-10^\circ$  et  $+49^\circ\text{C}$ . Nous n'avons pas mis en évidence de composé à trois molécules de méthanol. L'existence du composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$ , a été confirmée, mais il apparaît en équilibre avec la solution saturée au-dessus de  $49^\circ\text{C}$  et non de  $37,10^\circ\text{C}$ . La décomposition du solvate  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$

en présence d'un courant d'azote sec, montre le passage par l'intermédiaire des deux composés  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CoCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  avant l'aboutissement au chlorure cobalteux pur.

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) F. SCHLEGEL, *Chemische Erklärung der Farben Wechsels der Kobaltzsalze und ihrer Lösungen*, Leipzig, 1911.
- (2) A. HANTZSCH et F. SCHLEGEL, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1926, **159**, 301; 1927, **159**, 298.
- (3) O. E. ZVYAGINTZEV et S. N. MATATASHVILI, *Bull. Acad. Sci.*, Georgian SSR, 1942, **3**, 1035.
- (4) E. LLOYD, C. B. BROWN, D. GLYNWYN, D. R. BONNEL et W. J. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 658.
- (5) A. BENRATH, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1907, **54**, 328.
- (6) A. KISS, P. CSOKAN et M. RICHTER, *Acta Univ. Szeged, Sect. Sci., Nat. Acta. Chem. Minéral. Phys.*, 1939, **7**, 119.
- (7) BERSCH, *Zitzingsber. Akad. Wien*, 1867, **56**, 724.
- (8) O. RHUS HOWELL et A. JACKSON, *J. chem. Soc.*, 1937, p. 973.
- (9) G. SARTORI, *Gazz. chim. Ital.*, 1941, **71**, 263.
- (10) L. I. KATZIN et J. R. FERRARO, *J. amer. chem. Soc.*, 1952, **74**, 2752.
- (11) G. CHARLOT, *Les méthodes de la chimie analytique*. Masson et Cie Éd., 1961, pp. 687 et 708.
- (12) A. FERRARI, A. BRAIBANTI et G. BIGLIARDI, *Acta Crystallogr.*, 1963, **16**, 846.
- (13) H. BRUSSET, H. GILLIER-PANDRAUD et I. BKOUCHE-WAKSMAN, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 3683.
- (14) I. BKOUCHE-WAKSMAN, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 1967, **XC**, 151.
- (15) A. GUINIER, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1964.
- (16) H. GRIME et J. A. SANTOS, *Z. Krist.*, 1934, **88**, 136.
- (17) J. FERGUSON, D. L. WOOD et K. KNOX, *J. chem. Phys.*, 1963, **39**, 881.
- (18) B. JAKUSZEWSKI et S. TANIEWSKA-OSINSKA, *Zeszyty Nauk Univ. Lodz*, 1962, *Ser. II*, **13**, 137.
- (19) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik*, S. Flüge Band XXVI. Licht und Materie, II, Springer Verlag, Berlin 1958.
- (20) Fiches ASTM 1960, *National Bureau of Standards*.

---

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société chimique de France*.  
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 4<sup>e</sup> trimestre 1968.  
Masson et C<sup>ie</sup> éditeurs, Paris.

---

### N° 13. — II. — Dissociation des composés d'addition solides

#### $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$ ,

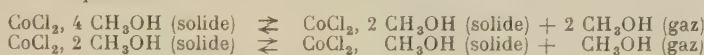
par Henry BRUSSET et M<sup>me</sup> Itka BKOUCHE-WAKSMAN.

(Laboratoire de recherches de chimie systématique,

École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond et Faculté des Sciences de Paris.)

(Manuscrit reçu le 15.7.68.)

Les mesures des pressions de dissociation en fonction de la température, de deux composés d'addition du chlorure cobalteux avec le méthanol, ont permis l'étude des équilibres :



Les fonctions thermodynamiques standard (enthalpie libre, enthalpie, entropie) relatives à la dissociation des composés  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$  ont été calculées.

Après avoir mis en évidence l'efflorescence des composés d'addition du chlorure cobalteux avec le méthanol (1, 2, 3, 4) il était intéressant de mesurer leur pression de dissociation, ce qui a permis le calcul des fonctions thermodynamiques relatives à la dissociation des solvates à quatre et deux molécules de méthanol.

#### Mode opératoire.

Le composé sec, finement pulvérisé, est versé dans une ampoule formée d'un petit ballon à long col, que l'on scelle. L'ampoule est ensuite introduite dans l'appareil de mesure. La méthode consiste à mesurer la hauteur manométrique de mercure en équilibre avec la vapeur de méthanol à différentes températures. L'équilibre s'établit en présence d'un excès de solvate dans une enceinte préalablement vide ( $\sim 10^{-4}$  mm de mercure), après un repos de cinq heures à température fixe. Les mesures présentées dans ce travail ont été effectuées par élévation de température d'une part, puis par abaissement d'autre part, afin de vérifier la réversibilité des résultats. L'appareillage et le reste des opérations ont été déjà décrits (5, 6, 7, 8, 9). Le solide initial introduit dans les ampoules était légèrement décomposé et ne contenait pas de solution mère.

La source d'erreur prépondérante résulte de ce que l'échantillon préparé peut contenir des restes de solution mère. Pour éviter cet inconvénient les précautions suivantes ont été prises.

*Pour l'étude du composé  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$*  : De gros cristaux faciles à sécher, dont l'analyse montrait les compositions extrêmes  $\text{CoCl}_2, 3,75 \text{CH}_3\text{OH}$  et  $\text{CoCl}_2, 4,06 \text{CH}_3\text{OH}$  ont été préparés, après contrôle de leur pureté par le spectre de diffraction aux rayons X. La décomposition partielle en  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$  par évaporation de méthanol était facilitée lors de la pulvérisation, avant l'introduction dans les ampoules : le changement de couleur du solide était bien visible.

*Pour l'étude du composé  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$*  : Ce solvate est obtenu sous la forme d'un amas de petits cristaux difficiles à sécher, à partir d'une solution dont la température est supérieure à 49 °C. Après essorage par filtration et par des feuilles de papier Joseph, les cristaux ont été laissés à température ambiante pour permettre aux restes éventuels de solution de cristalliser, en donnant  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$ . Le spectre de poudre aux rayons X du mélange éventuel ainsi obtenu a permis de contrôler la pureté du composé de solvation. Les échantillons dont les tensions de dissociation ont été mesurées ici, avaient des spectres de poudre sans raies caractéristiques du solvate à quatre molécules de méthanol. Les cristaux de  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$  ont été ensuite pulvérisés, ce qui amorce leur décomposition en  $\text{CoCl}_2, \text{CH}_3\text{OH}$  par évaporation de méthanol. Parmi les autres causes d'erreurs, on peut envisager : un mauvais dégazage de l'ampoule contenant le solvate ; la forme imparfaite du ménisque de mercure dont la difficulté d'éclairage accroît les imperfections ; la condensation de la vapeur d'eau et formation de givre sur les faces externes du thermostat, ce qui diminue la visibilité lors des visées au cathétomètre, surtout pour les mesures aux températures inférieures à 10 °C.

Pour chaque température plusieurs mesures ont été effectuées. L'erreur expérimentale sur la pression est estimée égale à 0,2 mm de mercure, l'erreur sur la température étant 0,1 °C. Dans ces conditions, la seule correction qui intervient est celle due à la dilatation du mercure, toutes les autres corrections étant négligeables.

#### Dissociation des composés $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$ et $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$ .

L'étude thermogravimétrique (1) montre que  $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$  se transforme en  $\text{CoCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH}$  par évaporation de deux molécules de méthanol, et que ce dernier donne le composé  $\text{CoCl}_2, \text{CH}_3\text{OH}$  intermédiaire entre le solvate à deux molécules de méthanol et le chlorure cobalteux pur.

---

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*.  
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 1<sup>er</sup> trimestre 1969.  
Masson et C<sup>ie</sup> éditeurs, Paris.

---

## Structure cristalline du composé d'addition $\text{CoCl}_2, 4\text{CH}_3\text{OH}$

PAR M<sup>me</sup> ITKA BKOUCHE-WAKSMAN,

Laboratoire de Recherches de Chimie systématique, Faculté des Sciences de Paris.

**Résumé.** — La structure cristalline de  $\text{CoCl}_2, 4\text{CH}_3\text{OH}$  montre une coordination octaédrique du cobalt, entouré de deux ions chlore et de quatre molécules de méthanol. Les octaèdres irréguliers  $[\text{CoCl}_2, 4\text{CH}_3\text{OH}]$  sont maintenus entre eux par liaisons O-H...Cl, de manière à former des couches parallèles à (100). L'agitation thermique anisotrope du cobalt et du chlore a été considérée.

**Abstract.** — The crystal structure of  $\text{CoCl}_2, 4\text{CH}_3\text{OH}$  has been determined by X-ray single-crystal methods. The unit cell is monoclinic with  $a = 7.91 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.06 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.07 \text{ \AA}$  and  $\beta = 101.3^\circ$ . The space group is  $\text{P}_2_1/c$  and the unit cell contains two molecules. Two Cl- ions and four methanol molecules are octahedrally coordinated to  $\text{Co}^{2+}$  ion, to form the group  $[\text{CoCl}_2, 4\text{CH}_3\text{OH}]$ . These groups are held together by O-H...Cl type hydrogen bonds and form layers parallel to (100). Anisotropic thermal motion was considered for cobalt and chlorine atoms.

L'étude de  $\text{CoCl}_2, 4\text{CH}_3\text{OH}$  se rattache à une étude plus vaste entreprise au Laboratoire de Recherches de Chimie systématique sur l'association des halogénures cobalteux avec les alcools.

La valeur relativement élevée de la constante diélectrique du méthanol ( $\epsilon = 32,63$ ) permettait de prévoir l'analogie des composés de cette série avec les hydrates correspondants. Par ailleurs, la comparaison entre ces composés d'addition et ceux qui se forment avec des solvants non aqueux permet une étude de la coordination du cobalt.

### ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

La méthode employée ici est la diffraction des rayons X par les monocristaux.

Les cristaux de  $\text{CoCl}_2, 4\text{CH}_3\text{OH}$  ont été préparés par cristallisation lente, à température ambiante, d'une solution de chlorure cobalteux anhydre dans du méthanol anhydre. Ils se présentent sous forme de prismes allongés rouge grenat de 4 à 5 mm de longueur sur un demi-

millimètre carré de section. Leur séparation de la solution mère est difficile et, de plus, ils sont hygroscopiques et efflorescents. Pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction, les cristaux ont été enrobés d'huile de vaseline et coincés dans des capillaires en verre de Lindemann. Malgré ces précautions, ils se décomposaient lentement ( $T_f$  non congruente =  $49^\circ \text{C}$ ,  $\Delta H^\circ = 23,9 \text{ kcal/mole}$ ) (1), ce qui a exigé l'utilisation de plusieurs cristaux.

Les enregistrements ont été faits par rotation du cristal autour de l'axe d'allongement  $\vec{b}$ . Les radiations employées pour la méthode du cristal tournant ont été celles du cobalt ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,7903 \text{ \AA}$ ) et du molybdène ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$ ); pour la méthode de Weissenberg, seule la radiation du molybdène a été employée. Il a été enregistré les intensités diffractées correspondant à 10 strates du réseau réciproque, soit 1 070 réflexions mesurables (1). Nous n'avons pas été en mesure d'enregistrer les réflexions  $0 \text{ } k \text{ } 0$ .

(1) La liste des facteurs de structure est à la disposition des lecteurs auprès de l'auteur.

La maille monoclinique a les dimensions suivantes :

$$\begin{aligned} a &= 7,91 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 7,06 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 10,07 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ \beta &= 101,3 \pm 0,6^\circ \\ V &= 554 \pm 6,3 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

La densité expérimentale, égale à  $1,55 \pm 0,015$  a été obtenue après pesée et mesure des dimensions d'une pastille constituée par du composé sec aggloméré sous pression. La densité théorique égale à  $1,55 \pm 0,02$  dans l'hypothèse de deux molécules par maille, est en bon accord avec la densité expérimentale. La formule du composé s'écrit alors  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ .

La seule loi d'extinction systématique observée sur nos diagrammes, soit  $h0l$  absent pour  $l$  impair, caractérise trois groupes spatiaux possibles :

$$Pc, P2_1/c, P2_1/c$$

Cette ambiguïté n'a pu être levée à ce stade étant donné que, comme nous l'avons signalé plus haut, nous ne disposons pas des réflexions  $0k0$ .

Le groupe  $P2_1/c$  a été confirmé par les recherches structurales qui ont suivi.

Les intensités diffractées enregistrées au moyen d'un goniomètre de Weissenberg pourvu d'un dispositif d'intégration ont été mesurées au microdensitomètre optique. Elles ont subi les corrections de Lorentz et de polarisation, mais il n'a pas été tenu compte de l'absorption, négligeable pour la radiation utilisée. Avant l'affinement de la structure, l'établissement des courbes  $(F_{\text{obs.}}/F_{\text{calc.}}) = f(\sin^2 \theta)$  a permis d'attribuer un coefficient d'agitation thermique moyen aux atomes, et de déterminer le facteur de mise à l'échelle absolue de chaque strate du réseau réciproque, orthogonale à l'axe  $\vec{b}$ . Afin de minimiser les effets d'extinction secondaire lors de l'affinement, un poids égal à  $35/I_{hkl}$  a été assigné aux intensités supérieures à 35, après remise à l'échelle absolue.

La recherche de la structure a débuté par l'étude de la projection effectuée suivant l'axe  $\vec{b}$ . L'interprétation de la fonction de Patterson a permis de localiser les atomes de cobalt et de chlore en projection sur le plan  $xOz$ . Ces déductions ont été confirmées par le calcul de la fonction de densité électronique projetée sur ce même plan. La méthode de l'atome lourd a ensuite permis de déduire la position des atomes d'oxygène et de carbone sur cette projection que présente

la figure 1, après plusieurs cycles d'approximation. Les projections généralisées des fonctions de Patterson et de densité électronique ont été employées pour déterminer la coordonnée  $y$  des

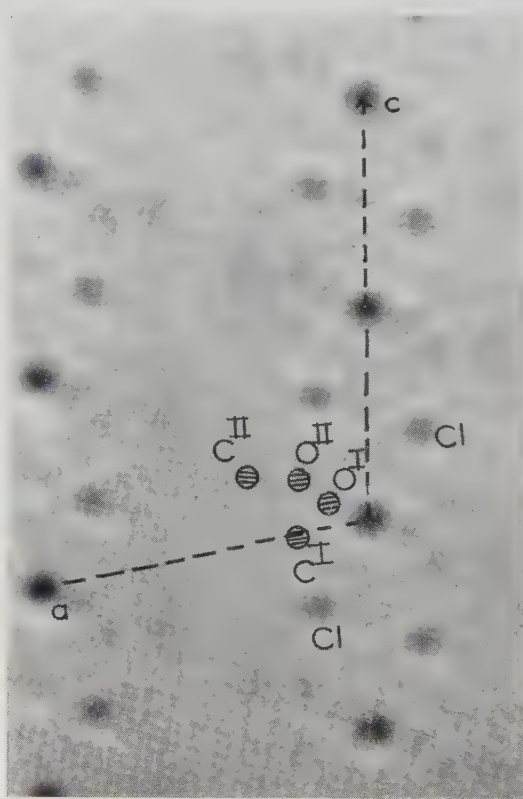


FIG. 1. — Projection de la fonction de densité électronique sur le plan  $xOz$ , calculée par analogie optique au moyen du photosommateur harmonique (2).

atomes. On a déduit quatre hypothèses possibles pour les cotes  $y$  des atomes d'oxygène. Un calcul de facteur de structure a permis de sélectionner l'hypothèse convenable. L'affinement de la structure a été effectué sur ordinateur IBM 7094 par la méthode des moindres carrés, suivant le programme de Busing et Lévy (3).

En supposant en premier lieu l'agitation thermique isotrope, l'affinement a donné la valeur de 0,137 pour le coefficient de reliabilité, initialement égal à 0,421. Le programme a ensuite permis de considérer l'anisotropie d'agitation thermique pour les atomes de cobalt et de chlore. Au terme de ce travail, le coefficient de reliabilité était égal à 0,104.

**Résultats.**

Dans le groupe spatial  $\text{P2}_1/\text{c}$ , le cobalt est situé aux positions 2 (*a*), les autres atomes étant aux positions 4 (*e*). Le tableau I donne la liste des coordonnées des atomes de l'unité asymétrique, exprimées en fraction de bord de maille.

peut, d'après ces valeurs, préciser la nature de ces liaisons car les sommes des rayons ioniques ou covalents pour les atomes mis en jeu sont égales à 2,14 et 1,98 Å (4). Le plan des oxygènes fait respectivement les angles de 42,3°, 6,3°, 58,2° avec les axes  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , de la maille.

Les deux atomes de chlore se situent sur la

TABLEAU I.

| ATOME                 | <i>x</i> | $\sigma_x$ | <i>y</i> | $\sigma_y$ | <i>z</i> | $\sigma_z$ |
|-----------------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
| Co.....               | 0,000    |            | 0,000    |            | 0,000    |            |
| Cl.....               | 0,159    | 0,00038    | 0,468    | 0,00044    | 0,315    | 0,00025    |
| O <sup>I</sup> .....  | 0,124    | 0,0011     | — 0,264  | 0,0014     | 0,054    | 0,0009     |
| O <sup>II</sup> ..... | 0,197    | 0,0011     | 0,131    | 0,0014     | 0,134    | 0,0009     |
| C <sup>I</sup> .....  | 0,228    | 0,0018     | — 0,116  | 0,0023     | 0,488    | 0,0014     |
| C <sup>II</sup> ..... | 0,385    | 0,0019     | 0,102    | 0,0025     | 0,157    | 0,0015     |

Le tableau II donne les écart-types sur la position des atomes en Å.

TABLEAU II.

| ATOME                 | ÉCART-TYPE EN Å |            |            |             |
|-----------------------|-----------------|------------|------------|-------------|
|                       | $\sigma_x$      | $\sigma_y$ | $\sigma_z$ | $\sigma(r)$ |
| Co                    |                 |            |            |             |
| Cl.....               | 0,0029          | 0,0031     | 0,0025     | 0,005       |
| O <sup>I</sup> .....  | 0,0088          | 0,0100     | 0,0086     | 0,016       |
| O <sup>II</sup> ..... | 0,0088          | 0,0097     | 0,0086     | 0,016       |
| C <sup>I</sup> .....  | 0,014           | 0,016      | 0,014      | 0,026       |
| C <sup>II</sup> ..... | 0,015           | 0,018      | 0,015      | 0,028       |

DESCRIPTION ET DISCUSSION  
DE LA STRUCTURE.

Les projections de la structure sur le plan ( $xOz$ ) et sur le plan perpendiculaire à l'axe  $\vec{a}$ , sont données respectivement par les figures 2 et 3.

Elles montrent que le cobalt est au centre d'un octaèdre irrégulier dont deux ions chlore et quatre molécules de méthanol occupent les sommets pour former le groupe  $[\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}]$ . Les distances interatomiques et les angles de liaison sont donnés dans les tableaux III et IV.

Les atomes d'oxygène forment un carré plan légèrement déformé (2,93 et 3,01 Å de côtés). Les distances Co-O sont de 2,07 et 2,13 Å. On ne

droite perpendiculaire au centre du carré des oxygènes. Ils sont pratiquement équidistants de ces derniers (3,25, 3,24, 3,26, 3,18 Å) et les distances sont en bon accord avec la somme des rayons de Van der Waals de l'oxygène et du chlore, soit 3,20 Å (4). La valeur de la distance Co-Cl, égale à 2,456 Å, est en bon accord avec la littérature (5). Elle est plus proche de la somme des rayons ioniques des atomes de cobalt et de chlore que de la somme des rayons covalents respectivement égales à 2,55 et 2,31 Å. La plus courte distance entre deux atomes de chlore 4,385 Å, est supérieure au diamètre de Van der Waals du chlore, soit 3,60 Å.

Les octaèdres irréguliers  $[\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}]$  ont les mêmes dimensions que ceux mis en évidence dans l'hexahydrate du chlorure cobalteux, soit  $[\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (5).

La longueur de la liaison O-C est 1,48 et 1,43 Å, respectivement pour la molécule de méthanol la plus proche et la plus éloignée du cobalt. Compte tenu de la précision ces valeurs sont cohérentes avec celle d'une liaison simple donnée dans la littérature (6).

La plus courte distance entre un groupement  $\text{CH}_3$  et un atome d'oxygène n'appartenant pas à la même molécule de méthanol est 3,69 Å (la somme des rayons de Van der Waals est 2,74 Å). Les deux plus courtes distances entre un atome de chlore et un atome de carbone sont (3,40 et 3,59 Å) du même ordre de grandeur que la valeur de 3,50 Å trouvée pour  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (7) et sont inférieures à la somme des rayons de Van

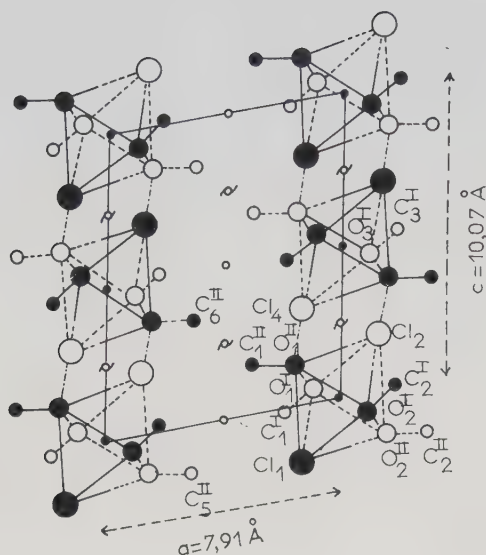
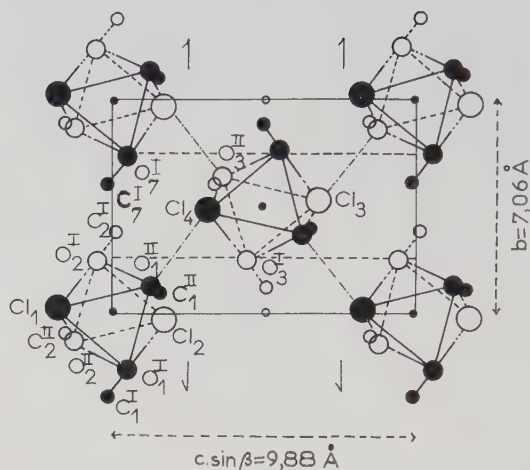
FIG. 2. — Projection de la structure sur le plan  $(xOz)$ .FIG. 3. — Projection de la structure sur un plan perpendiculaire à l'axe  $a$ .

TABLEAU III.

## Distances et angles dans un octaèdre.

| LIAISON                                                  | DISTANCE<br>EN Å | ÉCART-TYPE<br>EN Å | ANGLE DE LIAISON                                                      | VALEUR<br>EN DEGRÉS | ÉCART-TYPE<br>EN DEGRÉS |
|----------------------------------------------------------|------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| Co — Cl.....                                             | 2,456            | 0,005              | Co $\widehat{O_1^I}$ Cl <sub>I</sub>                                  | 126,0               | 1,4                     |
| Cl <sub>I</sub> — O <sub>1^I</sub> .....                 | 3,24             | 0,017              | Co $\widehat{O_1^{II}}$ Cl <sub>I<sup>II</sup></sub>                  | 130,1               | 1,4                     |
| Cl <sub>I</sub> — O <sub>2^I</sub> .....                 | 3,26             | 0,017              | Cl <sub>I</sub> $\widehat{O_1^I}$ Cl <sub>I</sub>                     | 84,2                | 1,2                     |
| Cl <sub>I</sub> — O <sub>1^{II}</sub> .....              | 3,25             | 0,016              | Cl <sub>I</sub> $\widehat{O_1^I}$ Cl <sub>2</sub>                     | 171,3               | 1,4                     |
| Cl <sub>I</sub> — O <sub>2^{II}</sub> .....              | 3,18             | 0,016              | Cl <sub>I</sub> $\widehat{O_1^I}$ O <sub>1^{II}</sub>                 | 126,6               | 1,4                     |
| Co — O <sub>1^I</sub> .....                              | 2,13             | 0,016              | Cl <sub>I</sub> $\widehat{O_1^I}$ O <sub>2^{II}</sub>                 | 112,5               | 1,3                     |
| Co — O <sub>1^{II}</sub> .....                           | 2,07             | 0,016              | Cl <sub>I<sup>II</sup></sub> $\widehat{O_1^{II}}$ Cl <sub>I</sub>     | 91,0                | 1,3                     |
| O <sub>1^I</sub> — O <sub>1^{II}</sub> .....             | 2,93             | 0,022              | Cl <sub>I<sup>II</sup></sub> $\widehat{O_1^{II}}$ Cl <sub>2</sub>     | 145,5               | 1,4                     |
| O <sub>1^I</sub> — O <sub>2^{II}</sub> .....             | 3,01             | 0,022              | Cl <sub>I<sup>II</sup></sub> $\widehat{O_1^{II}}$ O <sub>1^I</sub>    | 92,6                | 1,3                     |
| Cl <sub>I</sub> — O <sub>1^I</sub> .....                 | 1,43             | 0,030              | Cl <sub>I<sup>II</sup></sub> $\widehat{O_1^{II}}$ O <sub>2^I</sub>    | 147,5               | 1,4                     |
| Cl <sub>I<sup>II</sup></sub> — O <sub>1^{II}</sub> ..... | 1,48             | 0,035              |                                                                       |                     |                         |
| Cl <sub>I</sub> — Cl <sub>I</sub> .....                  | 3,40             | 0,026              | Angle de la liaison Co — Cl avec la normale<br>au plan des oxygènes : |                     |                         |
| Cl <sub>I</sub> — Cl <sub>I<sup>II</sup></sub> .....     | 3,59             | 0,026              |                                                                       |                     |                         |
|                                                          |                  |                    |                                                                       | 1,4                 | 1                       |

der Waals d'un atome de chlore et d'un groupe méthyle, soit 3,80 Å.

L'angle formé par la liaison O<sub>1^I</sub>-Cl<sub>I<sup>II</sup></sub> avec la liaison O<sub>1^I</sub>-Cl<sub>4</sub> (103,5°) peut être comparé à

l'angle C-O-H dans la molécule de méthanol (105°), (8). Compte tenu de la dimension relativement courte de la distance O<sub>1<sup>II</sup></sub>-Cl<sub>4</sub> (égale à 3,04 Å), on peut penser que le groupe oxhydrile

TABLEAU IV.  
Distances et angles entre octaèdres différents.

| LIAISON                                                            | DISTANCE<br>EN Å | ÉCART-TYPE<br>EN Å | ANGLE DE LIAISON                                                     | VALEUR<br>EN DEGRÉS | ÉCART-TYPE<br>EN DEGRÉS |
|--------------------------------------------------------------------|------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------|
| $\text{Co} - \text{Co} \dots \dots \dots$                          | 6,15             |                    | $\text{Cl}_2 \widehat{\text{Co}} \text{Cl}_4$                        | 69,7                | 0,2                     |
| $\text{Co} - \text{Cl}_4 \dots \dots \dots$                        | 4,581            | 0,005              | $\text{Co} \widehat{\text{O}_1^{\text{I}}} \text{Cl}_4$              | 126,2               | 0,9                     |
| $\text{Cl}_2 - \text{Cl}_4 \dots \dots \dots$                      | 4,385            | 0,007              | $\text{Cl}_3 \widehat{\text{O}_3^{\text{I}}} \text{Cl}_2$            | 93,7                | 1,3                     |
| $\text{Cl}_2 - \text{O}_3^{\text{I}} \dots \dots \dots$            | 3,21             | 0,017              | $\text{Cl}_1^{\text{I}} \widehat{\text{O}_1^{\text{I}}} \text{Cl}_4$ | 103,5               | 1,3                     |
| $\text{Cl}_4 - \text{O}_1^{\text{I}} \dots \dots \dots$            | 3,04             | 0,016              |                                                                      |                     |                         |
| $\text{Cl}_2 - \text{Cl}_3^{\text{I}} \dots \dots \dots$           | 4,01             | 0,036              |                                                                      |                     |                         |
| $\text{Cl}_1 - \text{Cl}_3^{\text{I}} \dots \dots \dots$           | 4,15             | 0,039              |                                                                      |                     |                         |
| $\text{Cl}_3^{\text{I}} - \text{O}_2^{\text{I}} \dots \dots \dots$ | 3,69             | 0,030              |                                                                      |                     |                         |

de la molécule de méthanol la plus proche du cobalt, établit une liaison hydrogène avec un atome de chlore appartenant à un octaèdre voisin ; ceci est en accord avec le spectre infrarouge du composé (1). L'angle et la distance correspondants dans l'autre molécule de méthanol sont respectivement de  $93^\circ 7'$ , et 3,21 Å. Ces liaisons hydrogène entre octaèdres amènent ceux-ci à former des couches parallèles à (100), entre lesquelles n'existent que des interactions de Van der Waals. Ceci favorise probablement le clivage (100) qui n'a pas pu être observé à cause de la fragilité des cristaux.

La distance entre deux groupes  $\text{CH}_3$  situés dans une même couche d'octaèdres est de 4,01 Å ; pour deux couches différentes elle est 4,15 Å (la somme des rayons de Van der Waals est 4 Å).

#### AGITATION THERMIQUE.

L'affinement dans l'hypothèse d'une agitation thermique anisotrope, semblait indiqué pour un composé aussi instable que  $\text{CoCl}_2, 4\text{CH}_3\text{OH}$ . Cependant seuls les atomes de cobalt et de chlore ont été considérés, la précision n'étant pas suffisante pour obtenir des résultats significatifs pour les atomes légers (oxygène, carbone).

En se plaçant dans un système d'axes trirectangles tel que :

- OZ coïncide avec Oz
- OY — avec Oy
- OX soit perpendiculaire au plan YOZ,

on a déterminé les directions principales des ellipsoïdes de vibration thermique des atomes de co-

balt et de chlore ainsi que les valeurs du coefficient d'agitation thermique correspondantes, par la méthode de Rossman et Lipscomb (9).

Soient  $2\varphi$ ,  $2\psi$ ,  $2\omega$  les coordonnées d'un vecteur dans le système d'axes défini ci-dessus, tel que :

$$\varphi^2 + \psi^2 + \omega^2 = 1.$$

Pour un mouvement isotrope, le coefficient thermique peut s'écrire sous la forme quadratique suivante :

$$\mathfrak{B} = A (\varphi^2 + \psi^2 + \omega^2)$$

où  $\mathfrak{B}$  a la même valeur dans toutes les directions, A étant une constante.

$\mathfrak{B}$  est lié au libre parcours moyen des atomes par la relation :

$$\mathfrak{B} = 8 \pi^2 \bar{n}^2$$

Les valeurs de  $\mathfrak{B}$  isotrope et de  $\bar{n}$  sont données dans le tableau V. Pour un mouvement aniso-

TABLEAU V.  
Coefficients d'agitation thermique isotrope et libre parcours moyen des atomes.

| ATOME                  | $\mathfrak{B}$ (Å <sup>2</sup> ) | ÉCART-TYPE<br>SUR $\mathfrak{B}$ | $\bar{n}$ (Å) |
|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------|
| Co.....                | 1,15                             | 0,04                             | 0,12          |
| Cl.....                | 2,23                             | 0,05                             | 0,17          |
| O <sup>I</sup> .....   | 3,0                              | 0,20                             | 0,19          |
| O <sup>II</sup> .....  | 2,7                              | 0,20                             | 0,19          |
| Cl <sup>I</sup> .....  | 3,4                              | 0,30                             | 0,21          |
| Cl <sup>II</sup> ..... | 3,8                              | 0,30                             | 0,22          |

trope, la forme quadratique du coefficient thermique dans le système des axes réciproques est :  $\mathfrak{B} = \beta_1 h^2 + \beta_2 k^2 + \beta_3 l^2 + \beta_4 hk + \beta_5 kl + \beta_6 lh$ .  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6$ , sont donnés par l'affinement. Dans le système des axes trirectangles défini ci-dessus,  $\mathfrak{B}$  est égal à :

$$\mathfrak{B} = A \varphi^2 + B \psi^2 + C \omega^2 + D \varphi\psi + E \psi\omega + F \omega\varphi$$

où A, B, C, D, E, F sont des constantes qui dépendent de la symétrie. Leur calcul en fonction des paramètres réciproques de la maille, a donné les résultats suivants pour le cas traité ici :

$$A = \frac{2\beta_1}{a^{*2}} \quad B = \frac{2\beta_2}{b^{*2}} \quad D = \frac{2\beta_4}{a^*b^*}$$

$$C = \frac{1}{\sin^2 \beta^*} \left[ \frac{2\beta_1}{a^{*2}} \cos^2 \beta^* - \frac{2\beta_6}{a^*c^*} \cos \beta^* + \frac{2\beta_3}{c^{*2}} \right]$$

$$E = \frac{1}{\sin \beta^*} \left[ -\frac{2\beta_4}{a^*b^*} \cos \beta^* + \frac{2\beta_5}{b^*c^*} \right]$$

$$F = \frac{1}{\sin \beta^*} \left[ -\frac{4\beta_1}{a^{*2}} \cos \beta^* + \frac{2\beta_6}{a^*c^*} \right]$$

Tous les résultats sont groupés dans les tableaux VI, VII, VIII.

On constate que le cobalt vibre de façon à peu près équivalente vers les atomes  $O^{II}$  et  $O^I$ . Cependant il apparaît une légère préférence de vibration dans la direction de l'atome  $O^{II}$ , puisque le plus grand axe de l'ellipsoïde de vibration du cobalt (axe 1) est orienté vers  $O^{II}$ . L'axe le plus court (axe 2) est orienté vers le chlore.

L'axe 1 de l'ellipsoïde de vibration du chlore n'a pas d'orientation remarquable. L'axe 3 est dirigé vers l'atome  $O^I$ , alors que l'axe de plus

TABLEAU VI.

Coefficients d'agitation thermique anisotropes pour le cobalt et le chlore.

| ATOME                  | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\beta_3$ | $\beta_4/2$ | $\beta_5/2$ | $\beta_6/2$ |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| Co.....                | 0,0063    | 0,0058    | 0,0026    | — 0,00015   | — 0,0004    | 0,0012      |
| $\sigma_2, 10^4$ ..... | 2,8       | 8,4       | 1,5       | 3,8         | 2,0         | 1,5         |
| Cl.....                | 0,0139    | 0,0101    | 0,0050    | 0,0001      | — 0,0013    | 0,0041      |
| $\sigma_2, 10^4$ ..... | 5,4       | 9,9       | 2,6       | 4,7         | 3,3         | 2,9         |

TABLEAU VII.

Cosinus directeurs des directions principales de l'ellipsoïde d'agitation thermique et valeur du coefficient d'agitation thermique dans ces directions.

| ATOME   | AXES PRINCIPAUX | $\varphi$ | $\psi$  | $\omega$ | $\mathfrak{B} (\text{\AA}^2)$ |
|---------|-----------------|-----------|---------|----------|-------------------------------|
| Co..... | 1               | 0,880     | — 0,139 | 0,454    | 0,86                          |
|         | 2               | 0,422     | — 0,206 | — 0,883  | 0,38                          |
|         | 3               | 0,211     | 0,970   | — 0,118  | 0,58                          |
| Cl..... | 1               | 0,947     | — 0,058 | 0,316    | 1,78                          |
|         | 2               | 0,259     | — 0,443 | — 0,858  | 0,65                          |
|         | 3               | 0,190     | 0,894   | — 0,405  | 1,09                          |

TABLEAU VIII.

Angles que font les axes de l'ellipsoïde avec les directions de liaison.

| ELLIPSOÏDE<br>DU COBALT<br>AXES | LIAISON              | ANGLE<br>EN DEGRÉS | LIAISON                                       | ANGLE<br>EN DEGRÉS | LIAISON                                        | ANGLE<br>EN DEGRÉS |
|---------------------------------|----------------------|--------------------|-----------------------------------------------|--------------------|------------------------------------------------|--------------------|
| I                               | Co — Cl <sub>I</sub> | 88                 | Co — O <sub>I</sub> <sup>I</sup>              | 53                 | Co — O <sub>I</sub> <sup>II</sup>              | 35                 |
| 2                               |                      | 18                 |                                               | 17                 |                                                | 103                |
| 3                               |                      | 73                 |                                               | 141                |                                                | 58                 |
|                                 |                      |                    |                                               |                    |                                                |                    |
| ELLIPSOÏDE<br>DU CHLORE<br>AXES |                      |                    |                                               |                    |                                                |                    |
| I                               | Cl <sub>I</sub> — Co | 102                | Cl <sub>I</sub> — O <sub>I</sub> <sup>I</sup> | 79                 | Cl <sub>I</sub> — O <sub>I</sub> <sup>II</sup> | 68                 |
| 2                               |                      | 146                |                                               | 113                | Cl <sub>I</sub> — O <sub>I</sub> <sup>II</sup> | 158                |
| 3                               |                      | 122                |                                               | 154                | Cl <sub>I</sub> — O <sub>I</sub> <sup>II</sup> | 154                |
|                                 |                      |                    |                                               |                    | Cl <sub>I</sub> — O <sub>I</sub> <sup>II</sup> | 101                |

faible libre parcours moyen (axe 2) est dirigé, d'une part vers l'atome  $\text{O}^{\text{II}}$  appartenant à octaèdre, et d'autre part, vers l'atome  $\text{O}^{\text{II}}$  extérieur à l'octaèdre, qui participe à la liaison  $\text{O}-\text{H}\dots\text{Cl}$ .

Le cobalt vibre donc dans le plan déterminé par

les atomes d'oxygène, tandis que le chlore vibre perpendiculairement aux directions de liaisons  $\text{Cl}_1-\text{O}_1^{\text{I}}$ ,  $\text{Cl}_1-\text{O}_1^{\text{II}}$  et à la liaison qu'il établit avec l'atome d'oxygène extérieur à l'octaèdre.

Manuscrit reçu le 11 avril 1967,

## BIBLIOGRAPHIE

1. BROUCHE-WAKSMAN, I. — Publication à paraître.
2. ELLER, G. Von (1955). — *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, 78, 157.
3. BUSING, W. R., MARTIN, K. O., LEVY, H. A., ORNL. — TM 305 contract n° W 7405 eng. 26, August 1962.
4. PAULING, L. — *The Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed., Ithaca Cornell University press.
5. MIZUNO, J. (1960). — *J. phys. Soc. Jap.*, 15, 1412.
6. TAUER, K. J., LIPSCOMB, W. N. (1952). — *Acta. crystallogr. Danem.*, 5, 606.
7. MADAULE-AUBRY, F. (1965). — Thèse, Paris, 1965, *Annales de chimie*, 10, 367; *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 260, 6013.
8. LECOMTE, J., (1958). — *Handbuch der Physik S. Flüge Band XXVI-Light und Materie, II*, Springer-Verlag, Berlin, p. 482.
9. ROSSMAN, M. G., LIPSCOMB, W. N. (1958). — *Tetrahedron G. B.*, 4, 291.



**N° 543. — Structure de  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{Co}^{\text{II}}$ -dichloro-tétra méthanol)  
et comparaison avec des composés analogues,**

par M<sup>me</sup> Itka BKOUCHE-WAKSMAN.

(Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique,  
École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond et Faculté des Sciences, Paris, 5<sup>e</sup>.)

(Manuscrit reçu le 5.12.67.)

La structure cristalline de  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$  est comparée à celle de composés formés par association d'halogénures métalliques et de molécules de méthanol, puis à celle de  $\text{CoCl}_2$  en solution dans le méthanol. La perturbation de la structure cristalline de  $\text{CoCl}_2$  pur lors de la formation de composés cristallisés à coordination octaédrique, avec  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NC}_5\text{H}_5$ ,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{NH}_3$ , est mise en évidence. Une discussion sur la relation entre la structure de ces solvates et leur stabilité thermique et certaines propriétés des molécules de coordinat a été amorcée.

Après avoir déterminé la structure cristalline du composé d'addition  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$  (1), nous le plaçons dans une série de composés de solvation de structure connue. Cette étude comprend trois parties principales.

Dans la première partie, la structure du solvate  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$  est comparée à celle de composés cristallins formés par association de molécules d'halogénures métalliques et de molécules de méthanol.

Dans la seconde partie, la structure de  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$

est comparée à celle du chlorure cobalteux pur et du chlorure cobalteux en solution dans le méthanol.

La troisième partie passe en revue les composés d'addition cristallisés du chlorure cobalteux avec d'autres molécules de coordinat, où la coordination du cobalt est octaédrique.

La comparaison de la structure des composés d'addition octaédriques *trans* du chlorure cobalteux, avec celle du chlorure cobalteux pur, montre qu'on peut les classer

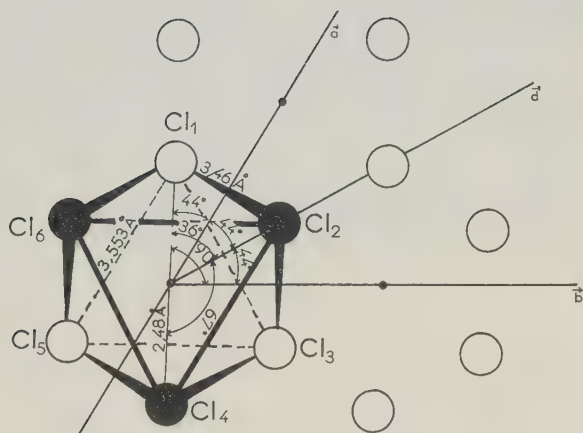


Fig. 2. — Structure de  $\text{CoCl}_2$  vue parallèlement à l'axe  $\vec{c}$ .

$$|\vec{a}| = |\vec{b}| = 3,553 \text{ Å}, \quad |\vec{c}| = 17,39 \text{ Å} \quad (17).$$

En noir : atomes situés au-dessus du plan de figure.

En blanc : atomes situés au-dessous du plan de figure. Arrêtes partagées par les octaèdres d'une même couche ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ) :  $\text{Cl}_1 - \text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2 - \text{Cl}_3$ ,  $\text{Cl}_3 - \text{Cl}_4$ ,  $\text{Cl}_4 - \text{Cl}_5$ ,  $\text{Cl}_5 - \text{Cl}_6$ ,  $\text{Cl}_6 - \text{Cl}_1$ .

distance Cl—Cl entre deux octaèdres est égale à 3,63 Å pour une somme des rayons de van der Waals égale à 3,60 Å.

La figure 2 donne les angles que font deux groupements linéaires Cl—Co—Cl avec les directions  $\vec{a}$  ( $44^\circ$ ),  $\vec{b}$  ( $44$  et  $90^\circ$ ) et une direction notée  $\vec{d}$  suivant laquelle la période du cobalt est égale à 6,15 Å ( $36$  et  $67^\circ$ ).

#### Comparaison des structures de $\text{CoCl}_2$ solide et $\text{CoCl}_2$ solvât par $\text{CH}_3\text{OH}$ à l'état liquide et solide.

NIEUWPOORT, WESSELINK et VAN DER WEE (19) ont publié une synthèse des travaux portant sur les déterminations de la structure des solutions du chlorure cobalteux dans le méthanol.

La structure des complexes en solution dans le méthanol anhydre dépend, d'une part, de la concentration en chlorure cobalteux, d'autre part de la température. Dans les solutions roses (solutions très diluées à température ordinaire, et solutions de concentration moyenne ( $\sim 0,12$  M/l) portées à basse température) le cobalt est hexacoordiné. Dans les solutions bleues (solutions concentrées à température ordinaire et au-dessus) le cobalt est tétracoordiné.

ZAGORETZ, ERMAKOV et GRUNAU (20) ont déterminé par résonance magnétique nucléaire et spectroscopie optique la structure des complexes dans les solutions contenant de 2,19 à 0,06 M/l de  $\text{CoCl}_2$ . (La concentration de la solution saturée entre  $-9^\circ\text{C}$  et  $68,8^\circ\text{C}$  varie de 1,37 à 6,32 M/l) (14). Les complexes sont formés de tétraèdres et de cubes, centrés respectivement sur un ion cobalt et sur un ion chlore. Les sommets sont occupés par des molécules de méthanol. Chaque molécule de méthanol établit des ponts d'hydrogène avec deux molécules de méthanol voisines.

La coordination du cobalt est passée de l'octaèdre  $[\text{CoCl}_6]$  dans le sel pur, au tétraèdre  $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{OH})_4]$  dans la solution, et à l'octaèdre  $[\text{CoCl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]$  dans le composé solide  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ . Les atomes de chlore n'appartenant plus à la première sphère de solvation du cobalt, on peut dire que le chlorure cobalteux est dissocié dans la solution. Les analogies entre les complexes en solution et le solvate solide sont : le voisinage immédiat du cobalt entouré dans les deux cas par quatre molécules de méthanol et l'existence de liaisons hydrogène.

### III. — Solvates cristallins du chlorure cobalteux.

La structure du composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  de couleur rose n'a pas encore pu être déterminée par rayons X à cause de la mauvaise qualité des cristaux. Cependant, les clichés enregistrés avec la radiation  $\text{MoK}\alpha$  montrent que  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$  cristallise dans le système triclinique, les groupes spatiaux possibles étant  $\text{P1}$  et  $\text{P}\bar{1}$ . La périodicité suivant la direction d'allongement égale à  $3,66 \pm 0,01 \text{ Å}$  et quelques paramètres réciproques ont pu être déterminés. La couleur rose de ce composé, semble le classer parmi les composés de coordination du chlorure cobalteux à chaînes polymères d'octaèdres si l'on se reporte aux considérations de DUNITZ (28); le paramètre suivant la direction d'allongement du cristal, égal à celui du composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  (tableau III), appuie cette hypothèse. L'existence du tétrahydrate  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  a été signalée (2, 3), mais il n'a donné lieu à aucune étude cristallographique. Nous ne pourrions donc pas en tenir compte dans la comparaison qui suit.

En considérant l'octaèdre de coordination du cobalt, nous avons groupé dans le paragraphe suivant les composés dont la structure s'apparente à celle de  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ . En plus de ces composés, dont la structure est connue signalons le composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{OCHNH}_2$  dont seuls les paramètres de la maille cristalline et le groupe spatial ont été déterminés (29).

#### Coordination du cobalt.

Le cobalt est au centre d'un octaèdre constitué par :

|                     |                                                                             |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 6 Cl .....          | dans $\text{CoCl}_2$                                                        |
| { 4 Cl et 20 .....  | dans $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (23, 24, 25, 26)            |
| { 4 Cl et 2 N ..... | dans $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ violet ( $\alpha$ ) (28) |
| { 2 Cl et 40 .....  | dans $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (21, 22)                    |
| { 2 Cl et 40 .....  | dans $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$                           |
| { 2 Cl et 4 S ..... | dans $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (30, 31)              |
| { 2 Cl et 4 N ..... | dans $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{NC}_5\text{H}_5$ (27)                     |
| 6 N .....           | dans $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ (32).                              |

Dans  $\text{CoCl}_2$  l'octaèdre a une légère déformation (symétrie  $\text{D}_{3d}$ ), dans  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$  il est régulier (symétrie  $\text{O}_h$ ), c'est une bipyramide à base rectangulaire presque carrée dans les autres composés (symétrie approximative  $\text{D}_{4h}$ ).

La direction de liaison Co—Cl est perpendiculaire au plan formé par les quatre atomes d'oxygène dans  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , par les quatre atomes de soufre dans  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , au plan carré formé par les quatre atomes d'azote dans  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{NC}_5\text{H}_5$ . La direction de liaison Co—O ou Co—N est perpendiculaire au plan formé par les quatre atomes de chlore respectivement dans  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ .

La valeur expérimentale (à température ordinaire) de la susceptibilité magnétique ( $\mu_{\text{eff}}$ ) qui sert généralement de critère pour la détermination de la coordination du cobalt dans des composés d'addition, est comprise entre 4,8 et 5,2 magnetons de Bohr pour des composés octaédriques (33). Dans le tableau II où nous avons inclut les valeurs de  $\mu_{\text{eff}}$  pour les composés envisagés, on retrouve bien les valeurs comprises dans les limites données ci-dessus. AMIEL dans le nouveau *Traité de Chimie Minérale* de PASCAL (34) indique que la configuration électronique généralement admise pour de tels composés correspond à une hybridation du cobalt  $\text{sp}^3\text{d}^2$ .

#### Liaisons Co-Cl et Co-coordinat.

Les longueurs des liaisons sont données dans le tableau II.

Compte tenu de la précision, on peut considérer que la distance Co—Cl n'est pas modifiée par le passage du chlorure cobalteux aux composés  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$  et  $\text{CoCl}_2$ .

TABLEAU II

Longueur des liaisons interatomiques et valeur de la susceptibilité magnétique effective pour  $\text{CoCl}_2$  et ses composés d'addition.

| Composé                                                                 | Distance (Å)<br>Co — Cl | Distance (Å)<br>Co — coordinat | $\mu$ eff<br>(magnétons<br>de Bohr) | Symétrie<br>de l'octaèdre<br>de coordination<br>du cobalt |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $\text{CoCl}_2$ .....                                                   | 2,48                    |                                | 5,04 (10)                           | $D_{3d}$                                                  |
| $\text{CoCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ (25) .....                        | 2,45                    | 2,04                           | (*)                                 | $D_{4h}$                                                  |
| $\text{CoCl}_2, 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ violet ( $\alpha$ ) (28) ..... | 2,478                   |                                |                                     |                                                           |
| $\text{CoCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ (22) .....                        | 2,49                    | 2,14                           | 5,24 (36)                           | $D_{4h}$                                                  |
| $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$ (1) .....                       | 2,43                    | 2,12                           | (*)                                 |                                                           |
| $\text{CoCl}_2, 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (30, 31) .....              | 2,46                    | 2,07                           | (*)                                 |                                                           |
| $\text{CoCl}_2, 4 \text{NC}_5\text{H}_5$ (27) .....                     | 2,40 (**)               | 2,13                           |                                     |                                                           |
| $\text{CoCl}_2, 4 \text{NC}_5\text{H}_5$ (27) .....                     | 2,325                   | 2,45 (**)                      | 4,90 (31)                           | $O_h$                                                     |
| $\text{CoCl}_2, 6 \text{NH}_3$ (32) .....                               | 4,37                    | 1,99                           | 4,72 (27)                           |                                                           |
| $\text{CoCl}_2, 6 \text{NH}_3$ (32) .....                               |                         | 2,12 (36)                      | 5,25 (35)                           |                                                           |

(\*)  $\mu$  eff non déterminé.(\*\*) Ces distances sont celles du composé  $\text{NiCl}_2, 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$  isostructural du composé correspondant de  $\text{Co}^{\text{II}}$ . Étant donné que la différence sur les distances interatomiques est de l'ordre de grandeur de l'erreur pour les chlorures isomorphes  $\text{NiCl}_2$  et  $\text{CoCl}_2$  (17), les valeurs données ci-dessus sont inférieures de quelques 0,05 Å aux valeurs correspondantes dans  $\text{CoCl}_2, 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ .

TABLEAU III

Valeur de l'angle que font les liaisons Co — Cl avec les directions de périodicité du cobalt.

| Composé                                                                                     | $\vec{a}$<br>(Å) | angle<br>(degrés) | $\vec{b}$<br>(Å) | angle<br>(degrés)                  | $\vec{c}$<br>(Å) | angle<br>(degrés)                  | $\vec{d}$<br>(Å) | angle<br>(degrés) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------------------------|------------------|------------------------------------|------------------|-------------------|
| $\text{CoCl}_2$ (17) rhomboédrique (paramètres de la maille hexagonale) $R \bar{3} m$ ..... | 3,553            | 44<br>44          | 3,553            | 90<br>44                           | 17,39            | 56<br>56<br>axe principal<br>$C_3$ | 6,15             | 36<br>67          |
| $\text{CoCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ (25) monoclinique $C 2/m$ .....                       | 7,256            | 54<br>39          | 8,575            | 90<br>90<br>axe principal<br>$C_2$ | 3,554            | 45<br>44                           | 5,62             | 68<br>60          |
| $\text{CoCl}_2, 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ ( $\alpha$ ) (28) monoclinique $P 2/b$ .....       | 34,42            | 60                | 17,38            | 63                                 | 3,66             | 43<br>axe principal<br>$C_2$       | néant            |                   |
| $\text{CoCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ (22b) monoclinique $C 2/m$ .....                      | 10,34            | 24                | 7,06             | 90<br>axe principal<br>$C_2$       | 6,67             | 81                                 | 6,26             | 36                |
| $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$ (1) monoclinique $P 2_1/c$ .....                    | 7,91             | 49                | 7,06             | 85<br>axe principal<br>$C_2$       | 10,07            | 31                                 | 6,15             | 49                |
| $\text{CoCl}_2, 4 \text{HCONH}_2$ (29) monoclinique $C_{(c)}$ .....                         | 7,43             | —                 | 14,13            | —<br>axe principal<br>$C_2$        | 14,64            | —                                  | —                | —                 |
| $\text{CoCl}_2, 4 \text{NC}_5\text{H}_5$ (27) quadratique $I4_1/acd$ .....                  | 16,0             | —                 | 16,0             | —                                  | 17,1             | 90<br>axe principal<br>$C_4$       | 11,31<br>(*)     | —                 |
| $\text{CoCl}_2, 6 \text{NH}_3$ (32) cubique $Fm \bar{3} m$ .....                            | 10,10            |                   |                  |                                    |                  |                                    |                  |                   |

(\*) Grandeur déterminée par nos soins d'après les données de (27); — grandeurs non calculées par manque de données dans la littérature.

6 H<sub>2</sub>O. La valeur légèrement plus faible pour le composé CoCl<sub>2</sub>, 4 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> est probablement due à une moindre précision. Dans le cas de CoCl<sub>2</sub>, 6 NH<sub>3</sub> le chlore ne se trouve pas parmi les premiers voisins du cobalt.

Les distances Co—O sont pratiquement les mêmes pour les deux hydrates et le solvate avec le méthanol. La comparaison des distances Co—N pour les deux pyridinates et l'ammoniacate est hasardeuse car les structures de ces composés n'ont pas donné lieu à un affinement, leur précision est donc moins bonne.

*Relation entre la structure des solvates et celle de CoCl<sub>2</sub> non solvate.*

Dans la série de composés envisagés, on distingue trois groupes correspondant aux composés dont les octaèdres font intervenir 4 atomes de chlore, 2 atomes de chlore ou aucun de ces atomes. En considérant ces différents groupes nous dégagons ce qui subsiste de la structure du chlorure cobalteux après l'addition de plusieurs molécules de coordinat.

*a) Composés qui présentent 4 atomes de chlore dans la première sphère de coordination du cobalt.*

Dans les composés CoCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O et CoCl<sub>2</sub>, 2 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> deux octaèdres voisins ont en commun deux atomes de chlore et constituent ainsi des chaînes polymères d'octaèdres parallèles à l'axe  $\vec{c}$  (25) (fig. 3). Le plan des 4 atomes de chlore dans un même octaèdre est parallèle à cet axe. Les angles des deux groupements linéaires Cl—Co—Cl avec  $\vec{c}$  ( $|\vec{c}| = 3,554$  Å pour CoCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O et 3,66 Å pour CoCl<sub>2</sub>, 2 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) égaux à 45° et 44° dans CoCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O et 43° dans CoCl<sub>2</sub>, 2 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> sont les mêmes que les angles correspondants (44°) avec  $|\vec{a}| = |\vec{b}| = 3,553$  Å dans CoCl<sub>2</sub> pur (tableau III). D'autre part la distance Cl—Cl dans un octaèdre égale à 3,58 Å dans CoCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O est voisine de la valeur correspondante dans CoCl<sub>2</sub> pur (3,46 et 3,553 Å).

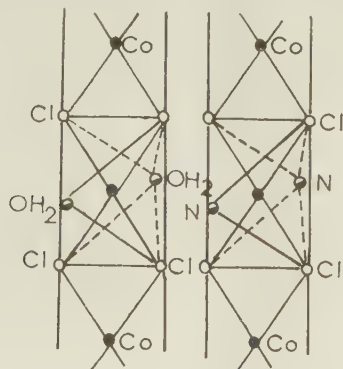


Fig. 3. — Chaînes polymères d'octaèdres parallèles à  $\vec{c}$  pour CoCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O et CoCl<sub>2</sub>, 2 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> d'après MOROSIN et GRAEBER (25).

Lorsqu'on considère le mode d'association entre octaèdres dans CoCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O et CoCl<sub>2</sub>, 2 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, on constate que les groupes formés chacun par un atome de cobalt et quatre atomes de chlore proviennent sans déformation d'une chaîne originale du chlorure cobalteux, dirigée suivant les axes  $\vec{a}$  ou  $\vec{b}$  (fig. 2). La fixation de deux molécules de coordinat par le chlorure cobalteux provoque la rupture de certaines associations entre octaèdres, qui s'établissaient par la mise en commun de 6 arêtes dans CoCl<sub>2</sub> pur. On passe ainsi de la structure en couches d'octaèdres du chlorure cobalteux pur, à la structure en chaînes d'octaèdres de CoCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O et CoCl<sub>2</sub>, 2 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>. En effet la distance Cl—Cl la plus courte entre chaînes différentes

est 3,82 Å dans CoCl<sub>2</sub>, 2 H<sub>2</sub>O, dans CoCl<sub>2</sub> la plus courte distance entre atomes de chlore appartenant à des couches différentes est 3,63 Å ce qui est au moins égal à un contact de van der Waals (3,60 Å).

*b) Composés qui présentent 2 atomes de chlore dans la première sphère de coordination du cobalt.*

Dans les composés CoCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>, 4 CH<sub>3</sub>OH, CoCl<sub>2</sub>, 4 SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et CoCl<sub>2</sub>, 4 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> les octaèdres n'ont aucun point commun (fig. 1 et 4). Le plan des 4 atomes d'oxygène ou d'azote appartenant à l'octaèdre fait respectivement les angles de 0°, 6°, 0°, avec l'axe principal, pour les composés avec H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH et NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>. On peut donc considérer que ce plan est parallèle à l'axe principal. L'angle des liaisons Co—Cl avec l'axe principal est égal à 90°, 85°, 90°, respectivement pour les trois composés CoCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>, 4 CH<sub>3</sub>OH, CoCl<sub>2</sub>, 4 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

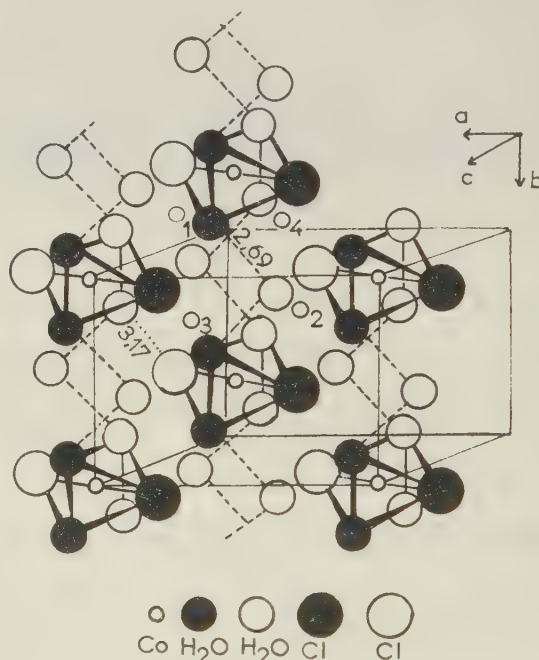


Fig. 4. — Structure de CoCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O donnée par MIZUNO (22b).

En noir : atomes situés au-dessus du plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ).

En blanc : atomes situés au-dessous du plan ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ).

Pour le composé CoCl<sub>2</sub>, 4 SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, par analogie avec NiCl<sub>2</sub>, 4 SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, le plan des 4 atomes de soufre est perpendiculaire à l'axe principal, et la direction de liaison Co—Cl est parallèle à cet axe (31).

Dans la structure de ce groupe de composés seul le groupement linéaire Cl—Co—Cl subsiste de la structure du chlorure cobalteux pur.

*c) Composé qui ne présente pas d'atomes de chlore dans la première sphère de coordination du cobalt.*

Le composé CoCl<sub>2</sub>, 6 NH<sub>3</sub> se distingue des deux groupes de composés précédents, car on n'y retrouve pas de motif CoCl<sub>2</sub> provenant de la chaîne du chlorure cobalteux pur.

De cette comparaison entre la structure des solvates et celle du chlorure cobalteux pur, il résulte que dans les composés d'addition envisagés, où 2 atomes appartenant aux molécules de coordinat viennent dans la première sphère de coordination du cobalt, on retrouve une chaîne du chlorure cobalteux non solvate. Lorsque le nombre d'atomes coordinateurs passe à 4, cette chaîne est rompue

et seul le motif linéaire  $\text{CoCl}_2$  se conserve. Lorsque le nombre d'atomes coordinateurs est 6, l'unité linéaire  $\text{CoCl}_2$  n'existe plus.

#### *Cohésion dans le cristal.*

L'association des chaînes d'octaèdres dans  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  se fait par des liaisons hydrogène  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$ . On remarque que la plus courte distance entre atomes de cobalt de chaînes adjacentes égale à 5,62 Å dans  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  est légèrement inférieure à la distance entre atomes de cobalt de couches différentes dans  $\text{CoCl}_2$  pur (17,39 Å/3 = 5,80 Å). Le rapprochement entre chaînes dû à la présence des liaisons hydrogène, explique cette légère différence.

La cohésion entre les chaînes d'octaèdres dans  $\text{CoCl}_2 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  violet est assurée par les seules forces de van der Waals.

Dans l'hexahydrate, les octaèdres discrets s'enchaînent parallèlement à  $\vec{b}$  par l'intermédiaire de liaisons hydrogène  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  établies entre les molécules d'eau extérieures aux octaèdres et les molécules d'eau appartenant aux octaèdres (fig. 4). Cependant, la structure présente une forte cohésion entre chaînes d'octaèdres suivant l'axe  $\vec{a}$ , et peut être considérée comme constituée de couches parallèles au plan (001) (22 a) du fait de l'établissement de liaisons hydrogène  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$  ( $\text{O} \cdots \text{Cl} = 3,17$  Å), ceci est en accord avec le spectre infrarouge du composé (14).

Dans  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$  les octaèdres maintenus par des liaisons  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$  constituent des couches parallèles au plan (100).

Dans le composé  $\text{NiCl}_2 \cdot 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$  les octaèdres sont maintenus par des liaisons hydrogène de la forme  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$  (31). Il en est probablement de même pour  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ .

Pour  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{NC}_5\text{H}_5$  l'auteur (27) n'indique pas le mode d'enchaînement des octaèdres; cependant leur orientation alternée par rapport à la direction  $\vec{c}$  donne une forte cohésion suivant cet axe.

On remarque que la distance  $\text{Co} - \text{Co}$  égale à 6,15 Å dans  $\text{CoCl}_2$  pur, se conserve dans  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CoCl}_2$

$4 \text{CH}_3\text{OH}$  (tableau III) indiquant le contact entre octaèdres de couches différentes dans  $\text{CoCl}_2$ , mais d'une même couche dans les deux solvates. Nous n'avons pas trouvé cette distance dans le composé  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{NC}_5\text{H}_5$ , ce qui est probablement dû au plus grand encombrement de la molécule de pyridine.

Dans  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$  dont la formule s'écrit plus correctement  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_2]$  l'empilement se fait suivant un réseau cubique des octaèdres  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$  entre lesquels se placent les atomes de chlore.

Un rapprochement plus étroit peut être fait entre l'hexahydrate et le solvate avec le méthanol si on tient compte des distances entre les octaèdres et du fait que dans les deux composés les octaèdres sont situés aux sommets du prisme monoclinique à face centrée. Le clivage (001) (37) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  correspond à la structure en couches parallèles à (100) observée dans  $\text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH}$ . La direction  $\vec{b}$  contenue dans ce plan joue le rôle d'axe principal pour les deux composés.

On peut remarquer que les molécules de méthanol et de pyridine ne semblent pas altérées par leur participation aux solvates du moins en ce qui concerne les distances interatomiques et les angles de valence.

#### IV. — Composés de solvation des autres halogénures cobalteux et d'halogénures d'autres métaux divalents.

Dans le tableau IV, nous avons essayé de regrouper les composés d'addition de structure analogue pour les halogénures cobalteux et pour les chlorures des métaux  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ , isostructuraux du chlorure cobalteux (17).

DUNITZ (28) a montré l'analogie de structure, en ce qui concerne la coordination du métal et la formation de chaînes polymères d'octaèdres pour les solvates à deux molécules de pyridine des chlorures de  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ . On pourrait penser qu'une analogie existe pour la série parallèle de solvates à deux molécules de méthanol dont

TABLEAU IV

*Structure pour les composés d'addition des halogénures de métaux bivalents: Mn, Fe, Co, Ni, Cd.*

| Coordinat       | Octaèdres<br>$\text{MX}_4 \cdot 2 \text{L}$ (chaînes polymères)                                                                                    | Octaèdres<br>$\text{MX}_2, 4 \text{L}$ (non liés par X)                                                                                                                                                                                                    | Octaèdres<br>$\text{M}, 6 \text{L}$                                                                          |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Eau .....       | $\text{MnCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ (34)<br>$\text{FeCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ (34)<br>$\text{CoCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ (23, 24, 25, 26) | $\text{FeCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ (41)<br>$\text{CoCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ (21, 22)<br>$\text{CoBr}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ (38)                                                                                                                 | $\text{CoI}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ (39)                                                                    |
| Méthanol .....  |                                                                                                                                                    | $\text{CoCl}_2, 4 \text{CH}_3\text{OH}$ (1)                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                              |
| Ammoniac .....  |                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                            | $\text{CoCl}_2, 6 \text{NH}_3$ }<br>$\text{CoBr}_2, 6 \text{NH}_3$ } (32)<br>$\text{CoI}_2, 6 \text{NH}_3$ } |
| Pyridine .....  | $\text{MnCl}_2, 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ } (28)<br>$\text{CoCl}_2, 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ }                                                      | $\text{CoCl}_2, 4 \text{NC}_5\text{H}_5$ (27)<br>$\text{CoBr}_2, 4 \text{NC}_5\text{H}_5$ (40)<br>$\text{NiCl}_2, 4 \text{NC}_5\text{H}_5$ (27)<br>$\text{NiBr}_2, 4 \text{NC}_5\text{H}_5$ (40)                                                           |                                                                                                              |
| Formamide ..... | $\text{CdCl}_2, 2 \text{HCONH}_2$ (42)                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                              |
| Urée .....      | $\text{CdCl}_2, 2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (43)                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                              |
| Thiourée .....  |                                                                                                                                                    | $\text{MnCl}_2, 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ }<br>$\text{FeCl}_2, 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ }<br>$\text{CoCl}_2, 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ } (30, 31)<br>$\text{NiCl}_2, 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ }<br>$\text{CdCl}_2, 4 \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ } |                                                                                                              |

le composé  $\text{HgCl}_2$ , 2  $\text{CH}_3\text{OH}$ , pour lequel la structure est analogue à celle de la série précédente. Mais seule la détermination précise de la structure de  $\text{CoCl}_2$ , 2  $\text{CH}_3\text{OH}$  pourra confirmer ces vues.

La structure de l'hexahydrate du bromure  $\text{CoBr}_2$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$  est voisine de celle décrite pour  $\text{CoCl}_2$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$ , si on considère les proches voisins du cobalt (38), alors que celle de  $\text{CoI}_2$ , 6  $\text{H}_2\text{O}$ , (tableau IV) est différente. L'ordre qu'on utilise pour montrer habituellement la facilité de l'halogène à se placer près de l'ion cobalteux et qui suit le sens de variation des polarisabilités  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$  ne semble pas valable dans ce cas. La polarisabilité et le rayon ionique de l'halogène interviendraient en sens opposé (39).

Ce raisonnement ne s'applique pas aux solvates avec l'ammoniac (tableau IV).

Enfin signalons que les paramètres cristallins ont été déterminés pour les composés :  $\text{CoBr}_2$ , 2  $\text{HCONH}_2$  (45),  $\text{Co}[\text{OC}(\text{NH}_2)\text{NHCH}_3]_6\text{Br}_2$  et  $\text{Co}[\text{OC}(\text{NH}_2)\text{NHCH}_3]_6\text{I}_2$  (29) et pour  $\text{MnCl}_2$ , 4  $\text{H}_2\text{O}$  (45),  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{OC}(\text{NH}_2)\text{NHCH}_3$  (46).

Parmi les composés de solvation qui donnent les halogénures des autres métaux de transition, citons que dans le tétrahydrate ferreux, deux des quatre molécules d'eau sont plus faiblement liées au métal (41). Cette différence ne semble pas exister dans  $\text{CoCl}_2$ , 4  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Ajoutons à cette liste le solvate du chlorure de zinc avec la semicarbazide  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{OCNH}_2(\text{NHNH}_2)_2$  (47), intéressant car il est formé d'octaèdres  $[\text{ZnCl}_2, 2\text{O}, 2\text{N}]$  discrets, un atome d'oxygène ou d'azote appartenant à la même molécule de semicarbazide.

#### V. — Discussion sur la stabilité thermique des solvates du chlorure cobalteux en relation avec leur structure.

La dissolution du chlorure cobalteux dans l'eau, le méthanol et la pyridine est exothermique (48, 49) (14, 61)

(50, 51). Pour l'ammoniac on ne trouve pas d'indications dans la littérature mais en se reportant à l'enthalpie de réaction de l'ammoniac gazeux sur  $\text{CoCl}_2$  solide et aux constantes thermodynamiques de l'ammoniac, on prévoit que la dissolution de  $\text{CoCl}_2$  dans le liquide est exothermique.

De même la formation des solvates par action du coordinaat liquide sur  $\text{CoCl}_2$  solide ou un composé  $\text{CoCl}_2$ ,  $n\text{L}$  solide ( $\text{L} = \text{coordinat}$ ) est exothermique.

Tous les composés d'addition comparés ici perdent des molécules de coordinaat par efflorescence lorsqu'on les chauffe à l'état solide (sauf  $\text{CoCl}_2$ , 4  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  sur lequel nous n'avons pas trouvé d'études de ce genre). Le tableau V donne les valeurs des enthalpies de réaction correspondantes relevées dans la littérature. Les chaleurs de dissociation calculées d'après des déterminations calorimétriques à pression normale et volume constant, et celles déterminées par analyse thermiques différentielle ont été assimilées aux enthalpies de dissociation (la dissociation des solvates est endothermique). Ces valeurs ont été déterminées à des températures comprises entre 20 et 25 °C suivant les auteurs. Comme pour les réactions considérées l'enthalpie ne varie pas dans cet intervalle de température, pour faciliter la comparaison nous l'avons assimilée à l'enthalpie à 25 °C. A titre comparatif, le même tableau donne la température  $t$  °C de transition entre le composé initial et le stade final.

Enfin, les solvates de la pyridine ou du méthanol perdent une ou plusieurs molécules de coordinaat par dissolution lorsqu'on les agite dans un solvant. Le tableau VI donne le mode de décomposition correspondant. Nous n'avons pas relevé d'études analogues pour les solvates de l'ammoniac et de l'eau dans la littérature.

Il ressort des tableaux V et VI que les valeurs absolues des enthalpies de fixation des deux premières molécules de coordinaat sur  $\text{CoCl}_2$  pur sont supérieures aux enthalpies correspondant à la fixation ultérieure des molécules pour l'ammoniac, la pyridine et le méthanol. Cette règle ne semble pas s'appliquer aux hydrates. En comparant les enthalpies de décomposition ramenées à une molécule

TABLEAU V

Enthalpie de dissociation à l'état solide en fonction de la température.

| Méthode de détermination |           | Composé initial                                   | Stade final                                                                   | $\Delta\text{H}$ kcal/mole de composé d'addition initial | Température de transition $t$ °C |
|--------------------------|-----------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------|
| de $\Delta\text{H}$      | de $t$ °C |                                                   |                                                                               |                                                          |                                  |
| <i>b</i>                 | <i>c</i>  | $\text{CoCl}_2$ , 6 $\text{NH}_3$                 | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{NH}_3$ + 4 $\text{NH}_3$                           | 50,0 à 25 °C (56)                                        | ~ 150 (56)                       |
| <i>a</i>                 | <i>a</i>  | $\text{CoCl}_2$ , 6 $\text{H}_2\text{O}$          | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{H}_2\text{O}$ + 4 $\text{H}_2\text{O}$             | 52,2 à 25 °C (57)                                        | 55 (36)                          |
| <i>a</i>                 | <i>a</i>  | $\text{CoCl}_2$ , 4 $\text{CH}_3\text{OH}$        | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{CH}_3\text{OH}$ + 2 $\text{CH}_3\text{OH}$         | 23,9 à 25 °C (14)                                        | 49 (14)                          |
| *                        | <i>b</i>  | $\text{CoCl}_2$ , 4 $\text{NC}_5\text{H}_5$       | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{NC}_5\text{H}_5\alpha$ + 2 $\text{NC}_5\text{H}_5$ | 29,22 à 20 °C (51)                                       | 110 (53)                         |
| <i>d</i>                 |           | $\text{CoCl}_2$ , 4 $\text{NC}_5\text{H}_5$       | $\text{CoCl}_2$ + 4 $\text{NC}_5\text{H}_5$                                   | 74,16 à 20 °C (51)                                       | —                                |
| <i>d</i>                 |           | $\text{CoCl}_2$ , 6 $\text{NH}_3$                 | $\text{CoCl}_2$ + 6 $\text{NH}_3$                                             | 91,38 (58)                                               | —                                |
| <i>a</i>                 | <i>c</i>  | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{H}_2\text{O}$          | $\text{CoCl}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$                                        | —                                                        | ~ 120 (36)                       |
| <i>a</i>                 | <i>c</i>  | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{CH}_3\text{OH}$        | $\text{CoCl}_2$ , $\text{CH}_3\text{OH}$                                      | 15,1 à 25 °C (14)                                        | 70 (14)                          |
| <i>d</i>                 |           | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{NC}_5\text{H}_5\alpha$ | $\text{CoCl}_2$ + 2 $\text{NC}_5\text{H}_5$                                   | 44,94 à 20 °C (51)                                       | —                                |
| <i>d</i>                 | <i>b</i>  | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{NC}_5\text{H}_5\alpha$ | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{NC}_5\text{H}_5\beta$                              | 3,2 (54)                                                 | { 112 (54)                       |
|                          | <i>b</i>  | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{NC}_5\text{H}_5\alpha$ | $\text{CoCl}_2$ , $\text{NC}_5\text{H}_5$ + $\text{NC}_5\text{H}_5$           | —                                                        | { 119 (55)                       |
|                          | <i>b</i>  | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{NC}_5\text{H}_5\beta$  | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{NC}_5\text{H}_5\beta$ fondu                        | —                                                        | 210 (53)                         |
| <i>d</i>                 |           | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{NC}_5\text{H}_5\beta$  | $\text{CoCl}_2$ + 2 $\text{NC}_5\text{H}_5$                                   | 43,20 à 20 °C (51)                                       | 195 (54)                         |
| *                        |           | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{NH}_3$                 | $\text{CoCl}_2$ + 2 $\text{NH}_3$                                             | 41,38 (56, 58)                                           | —                                |
| *                        |           | $\text{CoCl}_2$ , 2 $\text{H}_2\text{O}$          | $\text{CoCl}_2$ + 2 $\text{H}_2\text{O}$                                      | 24,7 à 23,5 °C (48)                                      | —                                |

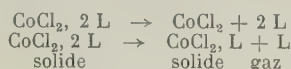
*a* : mesure des pressions de dissociation; *b* : analyse thermique différentielle; *c* : évaporation; *d* : calorimétrie à pression normale et volume constant; \* : calculés par nous d'après les données de la littérature; — : données non trouvées dans la littérature.

TABLEAU VI

Évolution de la phase solide  
en présence d'un solvant.

| Solvant           | État initial solide                                                                                                                          | État final solide                                                                                                                                                           |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Éther             | CoCl <sub>2</sub> , 4 NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>                                                                                         | CoCl <sub>2</sub> , 2 NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (53)                                                                                                                   |
| Chloroforme . . . | CoCl <sub>2</sub> , 4 NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub><br>CoCl <sub>2</sub> , 4 CH <sub>3</sub> OH<br>CoCl <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub> OH | CoCl <sub>2</sub> , 2 NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> (59)<br>CoCl <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub> OH (14)<br>CoCl <sub>2</sub> , 2 CH <sub>3</sub> OH<br>non dissocié (14) |

de coordinat perdu, on établit les relations suivantes pour la dissociation :



NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (22,47 kcal) ~ NH<sub>3</sub> (20,69 kcal)  
> CH<sub>3</sub>OH (15,1 kcal) ~ H<sub>2</sub>O (12,35 kcal)

Pour la décomposition des solvates dont la structure est formée d'octaèdres CoCl<sub>2</sub>, 4 L en CoCl<sub>2</sub>, 2 L + 2 ou 4 L la comparaison des enthalpies donne la relation :

NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (14,61 kcal) ~ H<sub>2</sub>O (13,05 kcal) ~ CH<sub>3</sub>OH (11,95 kcal).

Remarquons que pour le composé CoCl<sub>2</sub>, 6 NH<sub>3</sub> formé d'octaèdres [Co, 6 NH<sub>3</sub>], la valeur de l'enthalpie correspondante égale à 12,5 kcal est analogue aux valeurs ci-dessus.

Aucune des propriétés caractéristiques des molécules de coordinat ne semble avoir une influence directe sur la liaison Co — coordinat :

— Le moment dipolaire n'intervient pas, en effet le dioxane dont le moment dipolaire global est nul (60) (9), donne des solvates avec CoCl<sub>2</sub> (36) et d'autres halogénures (9).

— La polarisabilité semble varier en sens inverse des stabilités des composés de la forme CoCl<sub>2</sub>, 2 L puisque les valeurs des constantes diélectriques sont :

NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (12,3), NH<sub>3</sub> (22,4), CH<sub>3</sub>OH (32,6), H<sub>2</sub>O (78,5).

— On peut considérer que l'encombrement de ces molécules varie dans l'ordre décroissant



c'est-à-dire plutôt dans le sens des stabilités des solvates, dont la structure est formée d'octaèdres discrets.

— L'ordre décroissant de l'électronégativité des éléments Cl, O, N impliqués respectivement dans une liaison covalente, une double liaison covalente et une triple liaison (60)



et la charge en valeur absolue portée par l'atome électro-négatif coordinateur dont les valeurs sont (8 a) :

NH<sub>3</sub>(0,750), H<sub>2</sub>O(0,702), CH<sub>3</sub>OH(0,472),  
NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>( < 0,538), SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>( < 0,472)

semblent varier en sens inverse des stabilités des solvates. Ceci permet d'expliquer l'attraction par le cobalt dans l'hexahydrate de 2 Cl et 4 H<sub>2</sub>O plutôt que de 6 H<sub>2</sub>O comme dans le composé CoI<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O. En effet d'une part l'iode se place après l'azote dans l'échelle des électronégativités, d'autre part l'iode semble être trop volumineux pour participer à l'édification de l'octaèdre, comme cela apparaît

également dans la formation du composé Co(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O (52) où le cobalt est au centre de l'octaèdre constitué par 6 H<sub>2</sub>O. La structure de [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> pourrait s'expliquer par la charge négative importante portée par l'atome d'azote dans NH<sub>3</sub>, ainsi que par l'encombrement plus faible de cet atome par rapport à celui de l'atome d'oxygène. L'encombrement relativement faible de l'atome d'azote pourrait également expliquer la stabilité thermique plus grande pour les solvates CoCl<sub>2</sub>, 2 L avec NH<sub>3</sub> et NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

Nous avons fait un certain nombre de remarques sur la relation entre la stabilité thermique des composés considérés et leur structure, mais l'absence de données complémentaires sur un nombre beaucoup plus grand de composés ne nous permet pas de tirer des conclusions. Deux facteurs semblent cependant jouer un rôle particulièrement important dans la formation de l'édification structurale des composés d'addition envisagés : l'électronégativité et l'encombrement respectifs de l'atome coordinateur et de l'anion. La modification de la distance métal-halogène par rapport à sa valeur dans le sel non solvate dépend de l'intensité du champ créé par le cation, de l'électronégativité et de l'encombrement relatifs de l'halogène et de l'atome coordinateur. La structure des molécules de coordinat ne semble pas être affectée par la coordination, du moins en ce qui concerne les distances interatomiques. La forte tendance des solvates à perdre des molécules de coordinat par efflorescence, montre que la liaison métal-coordinat est relativement faible.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) H. BRUSSET, H. GILLIER-PANDRAUD et I. BKOUCHE WAKSMAN, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 3683; — b) I. BKOUCHE WAKSMAN, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 1967, **90**, 151.
- (2) A. BENRATH, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1934, **220**, 142.
- (3) A. NEUHAUS, *Chemie die Erde* 5, Linck-Festgabe, p. 578.
- (4) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik*, S. Flügge, Band XXVI, Licht und Materie, II, Springer Verlag, Berlin, 1958.
- (5) K. J. TAUER et W. N. LIPSCOMB, *Acta Crystallogr.*, 1952, **5**, 606.
- (6) S. C. WALLWORK, *Acta Crystallogr.*, 1962, **15**, 758.
- (7) P. PIETRE et C. MESUREUR, *J. Chim. phys.*, 1965, p. 287.
- (8) a) H. BRUSSET et F. MADAULE-AUBRY, *Bull. Soc. Chim.*, 1966, p. 3121; — b) F. MADAULE-AUBRY, *Annales de Chimie*, 1965, **10**, 367; — c) F. MADAULE-AUBRY et H. GILLIER-PANDRAUD, *C.R.*, 1965, **260**, 6613.
- (9) P. PIETRE, *Etude de complexes cristallins par diffraction de rayons X*. Université catholique de Louvain, 1966 (Belgique).
- (10) L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, 3rd edition, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960, p. 164.
- (11) H. O. PRITCHARD et H. A. SKINNER, *Chem. Rev.*, 1955, **55**, 745.
- (12) *Tables of interatomic distances*, 1958, the Chemical Society-London.
- (13) J. C. LECOQ, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 600.
- (14) I. BKOUCHE-WAKSMAN, publication à paraître.
- (15) L. PAULING et J. L. HOARD, *Z. Kristallogr.*, 1930, **74**, 546.
- (16) H. GRIME et J. A. SANTOS, *Z. Kristallogr.*, 1934, A **88**, 136.
- (17) A. FERRARI, A. BRAIBANTI et G. BIGLIARDI, *Acta Crystallogr.*, 1963, **16**, 846.
- (18) A. FERRARI, *Atti Accad. Lincei*, 1927, **6**, 56.
- (19) W. C. NIEUWPOORT, G. A. WESSELINK et E. H. A. M. VAN DER WEE, *Recueil*, 1966, **85**, 397.
- (20) P. A. ZAGORETZ, V. I. ERMAKOV et A. P. GRUNAU, *Zh. fiz. Khim.*, 1963, **37** (10), 2155.
- (21) E. V. STROGANOV, I. I. KOSHINA et S. N. ANDREEV, *Vestnik Leningrad. Univers.*, 1958, **13**, n° 10 Ser. B. Fiz. Khim. n° 2, 106.
- (22) a) J. MIZUNO, K. UKEI et T. SUGAWARA, *J. Phys. Soc. Japan*, 1959, **14**, 383; — b) J. MIZUNO, *Ibid*, 1960, **15**, 1412.
- (23) B. K. VAINSTEIN, *Doklady Akad. Nauk. SSSR*, 1949, **63**, 301; *Zh. fiz. Khim.*, 1952, **26**, 1774.
- (24) Z. G. PINSKOR, *Izvest. Akad. Nauk Ser. Fiz.*, 1949, **13**, 473.
- (25) B. MOROSIN et E. J. GRAEBER, *Acta Cryst.*, 1963, **16**, 1176.
- (26) P. VAN TIGGELEN, J. M. DEREPEPE et M. VAN MEERSSCHE, *J. Chim. phys.*, 1962, **59**, 1042.
- (27) M. A. PORAI-KOCHITZ, *Trudy Inst. Krist. Akad. Nauk. SSSR*, 1954, p. 117.

- (28) J. D. DUNITZ, *Acta crystallogr.*, 1957, **10**, 307.  
 (29) N. NARDELLI et L. COGHI, *Ric. Sci. ital.*, 1959, **29**, 134.  
 (30) L. CAVALCA, M. NARDELLI et A. BRAIBANTI, *Gazz. chim. ital.*, 1956, **86**, 867.  
 (31) L. CAVALCA, M. NARDELLI et A. BRAIBANTI, *Gazz. chim. ital.*, 1956, **86**, 942.  
 (32) G. B. NAESS et O. HASSEL, *Zeit. anorg. allg. Chem.*, 1933, **21**, 211.  
 (33) I. S. GRIFFITH, *The theory of transition metal ions*, Cambridge Univ. Press England, 1961, p. 273.  
 (34) J. AMIEL dans le *Nouveau Traité de Chimie Minérale* de P. PASCAL, **17**, 1963, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris.  
 (35) W. KLEMM et S. SCHUTH, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1933, **210**, 33.  
 (36) GMELINS, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 1963, **58**, Verlag chemie G. M. B. H., Weinheim/Bergstr.  
 (37) P. GROTH, *Chemische Kristallographie*, I Teil (Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1906), p. 248.  
 (38) E. V. STROGANOV, S. N. ANDREEV, I. I. KOZHINA et V. E. SOLOVEEV, *Vestnik Leningrad, Univ.* 16, n° 16, *Ser. Fiz. i Khim.*, 1961, **3**, 114.  
 (39) S. A. SHOUREV, E. V. STROGANOV, S. N. ANDREEV et O. F. POURVINSKII, *J. Struktournoi Khim.*, 1963, **4**, **1**, 63.  
 (40) A. S. ANTCHIKINA, M. A. PORAI-KOCHITZ, *Kristallografia*, 1958, **1**, 676.  
 (41) B. R. PENFOLD et J. A. GRIGOR, *Acta Crystallogr.*, 1959, **12**, 850.  
 (42) R. WEISS, A. MITSCHLER et J. FISCHER, *Bull. Soc. chim.* 1966, p. 1001.  
 (43) M. NARDELLI, L. CAVALCA et G. FAVA, *Gazz. chim. ital.*, **87**, 1232.  
 (44) C. DELAIN, *C.R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 1245.  
 (45) M. NARDELLI, L. CAVALCA et L. COGHI, *Ric. Sci. Ital.*, 1957, **27**, 2144.  
 (46) M. NARDELLI et L. COGHI, *Ric. Sci.*, 1958, **28**, 379.  
 (47) M. NARDELLI, G. F. GASPARRI, P. BOLDRINI et G. G. BATISTINI, *Acta Crystallogr.*, 1965, **19**, 491.  
 (48) P. SABATIER, *Bull. Soc. chim.*, 1889, (3) **1**, 88.  
 (49) J. THOMSEN, *J. pr. Ch.*, 1877, (2) **16**, 337.  
 (50) E. TOMUS et E. SEGAL, *Analele Univ. Bucuresti Ser. Stiint. Nat.*, 1963, **12** (41), 103.  
 (51) W. HIEBER et A. WOERNER, *Z. Elektrochem.*, 1934, **40**, 256.  
 (52) C. D. WEST, *Z. Kristallogr.*, 1935, **91** A, 480.  
 (53) J. R. ALLAN, D. H. BROWN, R. H. NUTTALL et D. W. A. SHARP, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, **26**, 1895.  
 (54) W. W. WENDLANDT, *Chemist-Analyst*, 1964, **53**, 71.  
 (55) P. B. BOWMAN et L. B. ROGERS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, **28** (10), 2215.  
 (56) T. FLORA, *Acta chim. Acad. Sci. hungar*, 1965, **48** (3), 225.  
 (57) J. BELL, *J. chem. Soc.*, 1937, p. 459; 1940, p. 72.  
 (58) W. BILTZ, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1923, **130**, 93.  
 (59) H. C. A. KING, E. KÖRÖS et S. M. NELSON, *J. chem. Soc.*, 1964, p. 4832.  
 (60) J. WIEMANN, Y. PASCAL et J. CHUCHE, *Relations entre la structure et les propriétés physiques*, Masson et C<sup>ie</sup>, Paris, 1965, p. 108.  
 (61) B. JAKUSZEWSKI et S. TANIEWSKA-OSINSKA, *Zeszyty Nauk Univ. Lodz*, 1962, *Ser. II* 13, 137.

---

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*  
Autorisation S. 7. Dépôt légal: N° 3917, 3<sup>e</sup> trimestre 1968.  
Masson et C<sup>ie</sup> éditeurs, Paris.

---





